

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

**Géochimie du manganèse : immobilisation dans les solides des eaux naturelles  
et du drainage minier**

**BRYCE LE BOURRE**

Département des génies civil, géologique et des mines

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie minéral

Janvier 2020

# **POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé :

## **Géochimie du manganèse : immobilisation dans les solides des eaux naturelles et du drainage minier**

Présenté par **Bryce LE BOURRE**

en vue de l'obtention du diplôme de Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

**Vincent CLOUTIER**, président

**Carmen M. NECULITA**, membre et directrice de recherche

**Lucie COUDERT**, membre et codirectrice de recherche

**Eric ROSA**, membre et codirecteur de recherche

**Robin POTVIN**, membre

## DÉDICACE

*À ma famille*

*À mon grand-père, Claude Le Bourre, à qui j'aurais aimé faire découvrir le Québec*

## REMERCIEMENTS

Je remercie avant tout, ma directrice de recherche, Carmen Mihaela Neculita, qui m'a offert l'opportunité de réaliser mon stage à l'IRME durant l'été 2015 et qui m'a donné l'envie d'y poursuivre mes études en maîtrise. Je tiens également à la remercier pour sa confiance (indéfectible), sa disponibilité, et surtout pour ses encouragements, sa franchise et son suivi irréprochables durant l'intégralité de mon projet. Je la remercie aussi pour les connaissances et la rigueur scientifique que j'ai pu acquérir en travaillant avec elle.

Je remercie également ma codirectrice Lucie Coudert pour sa disponibilité, son optimisme, mais aussi pour ses corrections méticuleuses, justes et pertinentes. Je la remercie également pour ses encouragements, toujours très appréciés, dans mes moments de doutes.

Je remercie aussi mon deuxième codirecteur Éric Rosa pour sa grande implication dans ce projet et ce, en toute circonstance. Je tiens à le remercier pour sa confiance, sa disponibilité, son enthousiasme, mais aussi pour sa rigueur scientifique et professionnelle.

Je tiens à remercier Arnaud De Coninck, agent de recherche au centre eau terre environnement de l'INRS, pour la réalisation des analyses des carottes de sédiments et également pour son aide et ses conseils dans le traitement des données ITRAX.

Merci à Rihem Jaïdi, ma fidèle partenaire de terrain et de laboratoire, pour son aide et son enthousiasme qui j'en suis sûr ont joué leur rôle dans la réussite de ce projet. Merci aux étudiants et amis Morgane Higelin et Marc Rossit pour leur aide durant les carottages de sédiments sur la rivière gelée en plein mois de mars.

Mes remerciements vont également aux professionnels de recherche et à toute l'équipe de l'IRME-URSTM pour l'aide technique, la disponibilité de chacun et la bonne ambiance générale.

Je remercie également tous mes amis et camarade étudiants pour leur soutien et les bons (et nombreux) moments passés ensemble, particulièrement : Nicolas Rey, Emma Charbonneau, Dalenda Ben Amar, Faneva Manambina Ramanambelina Rarison, William Fresser, Simon Taurines, Alban Duvernois, Chloé G. Larochelle, Loïc Bécane, Vincent Boulanger Martel, Guillaume Noirant, Nathalie Chevé, Gwendoline Hotton, André Poirier et Valérie Roy.

Enfin je tiens à remercier Barbara pour sa patience, son soutien malgré la distance et son aide dans la correction de ce mémoire.



## RÉSUMÉ

La contamination par le drainage minier (DM) est la conséquence de l'infiltration des précipitations à travers les rejets miniers, notamment ceux issus des haldes à stériles et des parcs à résidus. Ces eaux contaminées sont caractérisées par un pH variable et des concentrations en métaux, métalloïdes et sulfates souvent supérieures aux critères réglementaires. La prévention de la formation du DM et la gestion responsable des eaux contaminées représentent un défi environnemental majeur pour l'industrie minière et les gouvernements. Les contaminants présents dans le DM soulèvent des préoccupations croissantes à cause de leur toxicité pour la santé humaine, la faune et la flore. Le manganèse (Mn) est l'un de ces contaminants « émergents », dont le comportement chimique complexe dans le DM ainsi que le manque de connaissances sur les conditions optimales de son enlèvement limitent l'efficacité de son traitement. De plus, le milieu naturel est l'exutoire final de ces effluents miniers et peu d'études ont été menées sur le comportement du Mn dans les eaux réceptrices.

Les systèmes de traitement passif actuels du DM permettent l'enlèvement du Mn par des processus physicochimiques ou biologiques, et doivent dans certains cas être combinés pour améliorer l'efficacité du traitement. Ces procédés utilisent pour principal mécanisme d'enlèvement des métaux la précipitation sous forme d'oxyhydroxydes, de sulfures et de sulfates. Le Mn pose toutefois des problèmes, dans la mesure où il ne forme pas facilement des minéraux sulfureux et nécessite un pH élevé ( $> 8$ ) pour une oxydation abiotique de Mn(II) en Mn(III) ou Mn(IV), peu solubles. La mobilité et la cinétique de réaction du Mn sont très dépendantes des paramètres comme le pH, le potentiel d'oxydoréduction (Eh), la température et l'alcalinité. De plus, sa précipitation est inhibée par la présence de certains éléments, tel que le fer (Fe), consommant l'agent oxydant dans l'eau, ou encore par le phénomène de dissolution réductrice. Le Mn(IV) y joue le rôle d'accepteur d'électrons en présence de sulfures, de nitrites, de composés organiques et de Fe(II) qui eux s'oxydent, tandis que le Mn est solubilisé et réintroduit en solution sous forme de Mn(II). C'est pourquoi, l'enlèvement du Mn est généralement réalisé après celui des autres éléments métalliques ou des contaminants inhibiteurs, et nécessite donc une seconde unité de traitement (polissage) pour permettre une oxydation et une précipitation efficaces.

Des essais de traitement de DM antérieurs à ce projet et réalisés dans des réacteurs à colonnes (avec écoulement), utilisant un matériau alcalin modifié, la dolomite mi-calcinée, ont donné des résultats très prometteurs pour l'enlèvement du Mn. En effet, il a été rapporté que les essais sur un drainage neutre contaminé (DNC) synthétique (S-DNC; pH 6,8; 46,1 mg/L Mn) permettaient un enlèvement du Mn à hauteur de plus de 95% et ce, sur 225 jours de traitement. Les tests effectués sur un DNC réel (R-DNC; pH 6,7; Mn : 0,6 mg/L; Fe : 0,05 mg/L) ont, quant à eux, révélé une diminution de 90% du Mn en solution et ce, pendant 176 jours de traitement. En revanche, sur un drainage minier acide (DMA) réel, fortement contaminé en fer (pH 2,4; 623 mg/L Fe; 22 mg/L Mn), l'enlèvement du Mn s'est avéré inefficace après une semaine seulement, tandis que le Fe était toujours traité même après 8 semaines. Ces résultats encourageants ont néanmoins soulevé des questionnements et mis les bases des besoins en recherche concernant la compréhension des mécanismes qui interviennent dans les processus de mobilisation et d'immobilisation du Mn dans le DM. De plus, comme évoqué précédemment, le comportement du Mn dans les eaux de surface après son rejet dans l'environnement demeure assez peu documenté.

Dans ce contexte, le premier axe de recherche de la présente étude est de déterminer les mécanismes responsables de la mobilité et du changement de forme du Mn dans le DM. La caractérisation de la surface des solides formés lors du traitement de DM contaminé au Mn étant insuffisamment explorée, mais nécessaire pour mieux définir les paramètres de traitement de l'élimination du Mn de l'eau de mine. Pour cela, l'étude s'est basée sur une évaluation comparative des mécanismes d'élimination et d'immobilisation du Mn sur les solides modifiés provenant des essais de traitement en colonnes de DMA et de DNC synthétiques en laboratoire (dolomite mi-calcinée; Calugaru et al., 2016). Des solides issus d'un traitement passif de DMA (calcite) existant sur un site minier réhabilité en Abitibi-Témiscamingue ont également été utilisés. Cette évaluation a été accomplie au moyen d'une caractérisation chimique et minéralogique des solides étudiés, complétée par des essais de lixiviation destinés à déterminer la mobilité du Mn à long terme. Une des étapes majeures dans la conception d'un traitement adéquat étant la caractérisation de l'effluent et du contaminant à traiter, ainsi que de la stabilité du solide immobilisant le contaminant.

En parallèle, un deuxième axe de recherche a été mené avec pour objectif d'étudier la mobilité du Mn dans le milieu naturel. Plus spécifiquement, les mécanismes associés au transport du Mn et à son comportement hydrogéochimique dans un environnement potentiellement influencé par les activités minières : la rivière Harricana en Abitibi-Témiscamingue. Les investigations ont été

réalisées sur la base de mesures des paramètres physicochimiques, d'échantillons d'eau de surface, de sédiments en suspension (SES) et de carottages de sédiments de fonds. Le suivi de la mobilité spatiale et saisonnière du Mn dissous et solide a été établi sur la base de quatre campagnes d'échantillonnage. Enfin, la modélisation géochimique obtenue via les analyses chimique et physicochimique a permis de déterminer les formes solides du Mn susceptibles d'être rencontrées dans ces eaux naturelles et d'en étudier leur mobilité.

Les résultats de l'évaluation comparative des quatre résidus provenant de systèmes de traitement passifs de DMA et de DNC réels, ainsi que de DNC synthétique, ont permis d'avancer plusieurs conclusions. Les caractérisations minéralogiques des solides post-traitements ont démontré que, dans le DM, le Mn était immobilisé sous la forme d'oxydes de Mn  $[\text{MnO}]$  retenu en surface de la dolomite mi-calcinée. Pour les résidus de dolomite mi-calcinée confrontée à un DMA réel, les analyses minéralogiques et la modélisation à l'équilibre géochimique ont révélé que le Fe et les  $\text{SO}_4^{2-}$  précipitaient abondamment en surface de la dolomite sous forme d'oxydes de fer et d'hydroxysulfates (gypse, schwertmannite). Ce phénomène est responsable de la diminution rapide de la capacité de neutralisation du matériau et de l'inhibition de l'enlèvement du Mn dans le traitement du DMA contaminé en Fe. À l'inverse, les analyses chimiques de la dolomite mi-calcinée confrontée au DNC synthétique ont révélé que le Mn a été immobilisé avec une augmentation de 87% de sa concentration dans le matériau. De plus, la dolomite mi-calcinée a conservé des propriétés neutralisantes importantes dans le temps. Le pH de la pâte le plus élevé a été trouvé pour les résidus de R-DNC et de S-DNC, avec des valeurs de 8,5 et 8,8, respectivement. Ceci a été attribué à la présence de brucite  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  dans les échantillons, probablement produite par l'hydratation de la périclase (MgO), détectée durant les analyses. À la lumière de ces résultats, deux mécanismes d'immobilisation du Mn se produisant dans les résidus S-DNC ont été identifiés : i) l'oxydation du Mn(II) dissous en Mn(III)→Mn(IV), peu solubles, puis sa précipitation en surface de la dolomite sous forme d'oxydes  $[\text{MnO}_{2(s)}]$ , à pH > 8; ii) l'adsorption du Mn(II) sur la surface du minéral résultant  $[\text{MnO}_{2(s)}]$ . Dans le DMA, l'incapacité du Mn à s'oxyder puis à précipiter sur la surface de la dolomite a été attribuée à la présence d'agents réducteurs, responsables du processus de dissolution réductrice de Mn(II), tels que le Fe et les sulfures ( $\text{S}^{2-}$ ), ces derniers se servant des oxydes de Mn fraîchement formés comme accepteurs d'électrons ( $e^-$ ) finaux pour leur propre oxydation.

Le deuxième axe de recherche portant sur l'étude de la mobilité et les formes du Mn présent dans la rivière Harricana a permis d'établir plusieurs constats. Les analyses réalisées sur les eaux de surface et les SES ont démontré que le Mn dissous est la phase dominante dans les eaux de la rivière Harricana et ce, sur l'ensemble des périodes étudiées à savoir août-octobre 2018 et mars-mai 2019. La répartition des concentrations en Mn dans la colonne d'eau, sa mobilité et sa spéciation (dissous vs. particulaire) est tributaire des variations hydrologiques saisonnières, en particulier des changements de température, du pH et des conditions d'oxydoréduction. Les concentrations les plus élevées en Mn particulaire présent dans les SES ont été mesurées durant le mois d'août 2018. Les calculs thermodynamiques indiquent que les oxyhydroxydes de Mn sont les formes les plus susceptibles de précipiter à cette période de l'année avec par ordre d'importance du champ de stabilité : pyrolusite > bixbyite > birnessite > manganite > hausmannite. Les analyses  $\mu$ XRF des carottes de sédiments ont révélé que les concentrations les plus élevées en Mn se trouvent dans les vingt premiers centimètres de sédiments, proches de l'interface eau-sédiments. La répartition géochimique du Mn dans les sédiments a révélé des concentrations moyennes comprises entre 0,05 et 0,06 ppm dans les carottes des sédiments de fonds échantillonnées. L'incorporation permanente du Mn dans les sédiments semble un processus mineur et contrôlé par la dissolution réductrice du Mn particulaire fraîchement oxydé, rapidement remis en solution dans la colonne d'eau.

Ainsi, la caractérisation des complexes de surfaces formés sur les solides issus de post-traitement passif ont permis de mieux appréhender les mécanismes et les formes de Mn arrivant dans ces procédés de traitement. Les connaissances acquises sur les conditions d'immobilisation par sorption et précipitation du Mn dans le DM vont ainsi permettre d'optimiser les essais de traitement futur. De plus, l'étude a permis de confirmer que les matériaux modifiés comme la dolomite sont viables et prometteurs pour le traitement des métaux et métalloïdes dans le DNC contaminé. L'utilisation de ces matériaux locaux facilement disponibles à l'état naturel et peu dispendieux, même après modification, est aussi un moyen de diminuer les coûts des traitements passifs. L'évaluation de l'occurrence et du comportement du Mn dans le milieu naturel, effectué en parallèle de celui réalisé en contexte minier, a également permis d'avoir une vision globale sur la mobilité de ce contaminant dans des milieux potentiellement impactés. Cette évaluation du comportement hydrogéochimique du Mn en milieu naturel constitue un élément d'originalité du projet.

À la suite de ces travaux, il est recommandé d'évaluer les performances et la longévité de la dolomite mi-calcinée dans des conditions d'écoulement continu et à plus grande échelle. Le recours à des bactéries oxydant le Mn serait également une piste à étudier pour accroître la cinétique d'oxydation du Mn(II). La stabilité à long terme et le comportement géochimique des résidus de traitement et des contaminants immobilisés devra également être pris en considération dans le cas de nouveaux essais. Enfin, des investigations supplémentaires devront être réalisées pour approfondir les connaissances sur le comportement hydrogéochimique du Mn dans son ensemble.

**Mots clés :** Manganèse, drainage minier, eaux naturelles, résidus post-traitement, sédiments.

## ABSTRACT

Contamination by mining drainage (MD) is the consequence of precipitation infiltrating through mine tailings, especially those from waste rock piles and tailings pounds. These contaminated waters are characterized by a variable pH and a concentration of metals, metalloids and sulfate often higher to regulations. The prediction of MD production and responsible management of contaminated water represents an important environmental challenge for the mining industry and for the governments. The presence of common contaminants in MD raise increasing concern because of their toxicity for human health and the environment. Manganese (Mn) is one of these "emerging" contaminants, whose complex chemical behaviour in MD and the lack of knowledge about the optimal conditions for its removal limits the effectiveness of its treatment. In addition, the natural environment is the final outlet for these mining effluents and few studies have been conducted on the behaviour of Mn in receiving waters.

Current passive MD treatment systems allow removal of Mn by physicochemical or biological processes, and, in some cases, need to be combined to improve the treatment effectiveness. The processes use precipitation as oxyhydroxide, sulfides and sulfate. Mn poses problems, as it does not easily form sulfurous minerals and requires a high pH ( $> 8$ ) for abiotic oxidation of Mn (II) to Mn (III) or Mn (IV), which are poorly soluble. The mobility and reaction kinetics of Mn are highly dependent on parameters such as pH, redox potential (Eh), temperature and alkalinity. In addition, its precipitation is inhibited by the presence of some elements, such as iron (Fe), consuming the oxidizing agent in water, or by the phenomenon of reductive dissolution. Mn (IV) plays the role of electron acceptors in the presence of sulfides, nitrites, organic compounds and Fe (II) that oxidize, while Mn is dissolved and reintroduced in solution in the form of Mn (II). Therefore, the removal of the Mn is generally carried out after the removal of the other metallic elements or the inhibiting contaminants, and therefore requires a second treatment unit (polishing) to allow efficient oxidation and precipitation.

MD treatment trials prior to this project and carried out in column reactors (with the flow), using a modified alkaline material - half-calcined dolomite, gave promising results for the removal of Mn. Indeed, it has been reported that the tests on a synthetic neutral contaminated drainage (CND) (S-CND; pH 6.8; 46.1 mg / L Mn) allowed removal of Mn up to more than 95% and this during 225 days of treatment. Tests carried out on a real CND (R-CND; pH 6.7; Mn: 0.6 mg / L;

Fe: 0.05 mg / L) revealed a 90% decrease of the Mn in solution during 176 days of treatment. On the other hand, on a real acid mine drainage (AMD), highly contaminated with iron (pH 2.4; 623 mg/L Fe; 22 mg/L Mn), the removal of Mn was ineffective after only one week, while Fe was still treated even after 8 weeks. These encouraging results raised questions and laid to the foundations for research concerning the understanding of the mechanisms involved in the processes of mobilization and immobilization of Mn in MD. In addition, as mentioned above, the behaviour of Mn in surface water after its release into the environment remains relatively poorly documented.

In this context, the first axis of research of this study is to determine the mechanisms responsible for the mobility and the change of form of Mn in MD. The characterization of the surface of the solids formed during the treatment of MD contaminated with Mn are insufficiently explored, but necessary to better define the treatment parameters for the removal of Mn from mine water. In that purpose, the study was based on a comparative evaluation of the mechanisms of elimination and immobilization of Mn on the modified solids coming from treatment tests in columns of synthetic AMD and CND in laboratories (half-calcined dolomite; Calugaru et al., 2016). Solids from passive treatment of AMD (calcite) existing in a rehabilitated mine site in Abitibi-Témiscamingue were also used. This evaluation was carried out by a chemical and mineralogical characterization of the studied solids, supplemented by leaching tests intended to determine the mobility of Mn in the long term. One of the major steps in the design of an adequate treatment is the characterization of the effluent and the contaminant to be treated, as well as the stability of the solid immobilizing contaminant.

In parallel, a second axis of research was carried out with the aim of studying the mobility of Mn in the natural environment. Specifically, the mechanisms associated with the transport of Mn and its hydrogeochemical behavior in an environment potentially influenced by mining activities: the Harricana River in Abitibi-Témiscamingue. The investigations were carried out based on measurements of physicochemical parameters, samples of surface water, suspended sediment (SS) and cores of bottom sediments. The monitoring of the spatial and seasonal mobility of the dissolved and solid Mn was established based on four sampling campaigns. Finally, the geochemical modelling obtained via chemicals and physicochemical analyzes made it possible to determine the solid forms of Mn likely to be encountered in these natural waters and to study their mobility.

The results of the comparative assessment of the four residues from passive treatment systems of real AMD and CND, as well as synthetic CND, led to several conclusions. The mineralogical characterizations of the post-treatment solids demonstrated that, in the MD, the Mn was immobilized in the form of Mn oxides [MnO] retained on the surface of the half-calcined dolomite. For the residues of half-calcined dolomite confronted with a real AMD, mineralogical analyzes and modelling at geochemical equilibrium revealed that Fe and  $\text{SO}_4^{2-}$  precipitated abundantly on the surface of the dolomite in the form of oxides of iron and (oxy)hydroxysulfates (gypsum, schwertmannite). This phenomenon is responsible for the rapid decrease in the neutralization capacity of the material and for the inhibition of the removal of Mn in the treatment of AMD contaminated with Fe. In the contrary, chemical analyzes of the semi-calcined dolomite confronted to synthetic CND revealed that Mn was immobilized with an 87% increase in its concentration in the material. In addition, the half-calcined dolomite retained significant neutralizing properties over time. The highest paste's pH was found for the residues of R-CND and S-CND, with values of 8.5 and 8.8, respectively. This was attributed to the presence of brucite [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ] in the samples, probably produced by hydration of periclase (MgO), detected during the analyzes. In the light of these results, two mechanisms of immobilization of Mn occurring in S-CND residues have been identified: i) the oxidation of Mn (II) dissolved in Mn (III)  $\rightarrow$  Mn (IV), poorly soluble, then its precipitation on the surface of the dolomite in the form of oxides [ $\text{MnO}_{2(s)}$ ], at  $\text{pH} > 8$ ; ii) adsorption of Mn (II) on the surface of the resulting mineral [ $\text{MnO}_{2(s)}$ ]. In DMA, the inability of Mn to oxidize and then precipitate on the surface of the dolomite has been attributed to the presence of reducing agents responsible for the reductive dissolution process of Mn (II), such as Fe and sulfides ( $\text{S}^{2-}$ ), those using the newly formed oxides of Mn as final acceptors of electrons ( $e^-$ ) for their own oxidation.

The second axis of research on the study of mobility and the forms of Mn present in the Harricana River made possible to establish several observations. Analyzes carried out on surface waters and the SES has demonstrated that dissolved Mn is the dominant phase in the waters of the Harricana River over all the periods studied, namely August-October 2018 and March-May 2019. The distribution of Mn concentrations in the water column, its mobility and its speciation (dissolved vs. particulates) is dependent on seasonal hydrological variations and changes depending on temperature, pH and redox conditions. The highest concentrations of particulate Mn present in the SES were measured during the month of August 2018. Thermodynamic calculations indicate that



the oxyhydroxides of Mn are the forms most likely to precipitate at this period of the year with in order importance of the stability field: pyrolusite> bixbyite> birnessite> manganite> hausmannite. XRF analyzes of the sediment cores revealed that the highest concentrations of Mn are found in the first twenty centimetres of sediment, close to the water-sediment interface. The geochemical distribution of Mn in the sediments revealed average concentrations between 0.05 and 0.06 ppm in the cores of the bottom sediments sampled. The permanent incorporation of Mn into the sediment seems to be a minor process and controlled by the reducing dissolution of the freshly oxidized particulate Mn, quickly re-dissolved in the water column.

Thus, the characterization of the surface complexes formed on the solids resulting from passive post-treatment made it possible to better understand the mechanisms and the forms of Mn arriving in these treatment processes. The knowledge acquired on the conditions of immobilization by sorption and precipitation of Mn in the DM will thus make it possible to optimize future treatment trials. In addition, the study confirmed that modified material such as dolomite is viable and promising for the treatment of metals and metalloids contaminated CND. The use of these local materials, readily available in their natural state and inexpensive, even after modification, is also a way of reducing the costs of passive treatments. The evaluation of the occurrence and behaviour of Mn in the natural environment, carried out in parallel in a mining context, also made it possible to have a global vision on the mobility of this contaminant in potentially impacted environments and constitutes an element of originality of the project.

Following this work, it is recommended to assess the performance and longevity of semi-calcined dolomite under continuous flow conditions and on a larger scale. The use of bacteria oxidizing Mn would also be a track to study to increase the kinetics of oxidation of Mn(II). The long-term stability and geochemical behaviour of the treatment residues and immobilized contaminants will also have to be considered in the case of new tests. Finally, additional investigations should be carried out to deepen knowledge of the hydrogeochemical behaviour of Mn as a whole.

**Keywords :** Manganese, mine drainage, natural waters, post-traitement residus, sediments.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT .....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XVIII
LISTE DES FIGURES.....	XXI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XXV
LISTE DES ANNEXES.....	XXIX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte .....	1
1.2 Problématique.....	2
1.3 Objectifs de l'étude .....	3
1.4 Contenu du mémoire et retombées du projet .....	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE .....	5
2.1 Problématique de la contamination en métaux liée au drainage minier.....	5
2.1.1 Formation du drainage minier acide.....	5
2.1.2 Formation du drainage neutre contaminé.....	7
2.1.3 Procédé courant d'enlèvement des métaux dans les effluents miniers .....	8
2.1.4 Méthode émergente : matériaux modifiés et rétention des métaux.....	9
2.1.5 Les contaminants émergents .....	12
2.2 Manganèse : occurrence et comportement hydrogéochimique .....	13
2.2.1 Présence dans l'environnement .....	13
2.2.2 Comportement géochimique du manganèse en milieux aquatiques .....	17

2.2.3	Réglementation du manganèse dans l'eau potable et les effluents miniers .....	40
2.3	Technologies et mécanismes d'enlèvement du Mn dans le drainage minier .....	42
2.3.1	Traitement actif physique et chimique du manganèse .....	42
2.3.2	Traitement passif chimique et biochimique du manganèse.....	45
2.3.3	Mécanismes d'enlèvement dans le drainage minier et facteur inhibiteur .....	51
CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES.....		54
3.1	Méthodologie appliquée aux solides post-traitements .....	54
3.2	Méthodologie appliquée aux échantillons prélevés en milieu naturel .....	56
3.2.1	Contexte et sites étudiés .....	56
3.2.2	Échantillonnage et analyse des eaux de surface .....	57
3.2.3	Échantillonnage de sédiments en suspension .....	62
3.2.4	Échantillonnage de sédiments de fond .....	64
3.2.5	Analyses géochimiques des sédiments par $\mu$ XRF.....	67
CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : MANGANESE REMOVAL MECHANISMS AND GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF RESIDUES FROM PASSIVE TREATMENT OF MINE DRAINAGE .....		76
4.1	Introduction .....	77
4.2	Materials and methods .....	79
4.2.1	Half-calcined dolomite: characteristics and sampling.....	80
4.2.2	Calcite sampling .....	81
4.2.3	Sample preservation .....	82
4.2.4	Physicochemical characterization .....	82
4.2.5	Mineralogical characterization .....	83
4.2.6	Leaching test.....	85
4.3	Results and discussion.....	86

4.3.1 Physicochemical characteristics of final R-AMD, R-CND, S-CND and CAL samples .	86
4.3.2 Mineralogical characteristics.....	88
4.3.3 Leaching test results and saturation indices calculation.....	94
4.4 Conclusion.....	97
4.5 Acknowledgements .....	98
4.6 References .....	99
CHAPITRE 5 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES ET DISCUSSION.....	103
5.1 Description des investigations et localisation des sites d'échantillonnage .....	103
5.2 Profil hydrogéochimique des eaux de surface prélevées .....	109
5.3 Résultats des campagnes d'échantillonnage sur la rivière Harricana .....	112
5.3.1 Paramètres physicochimiques .....	113
5.3.2 Variations des éléments traces et ions majeurs .....	120
5.3.3 Évolution spatiale et temporelle des concentrations en manganèse.....	123
5.3.4 Spéciation temporelle et spatiale du manganèse .....	133
5.3.5 Analyse géochimique des sédiments de fond.....	144
5.3.6 Analyse ICP-AES des sections d'intérêt .....	147
5.3.7 Comparaison avec les autres métaux analysés par $\mu$ XRF sur les carottes de sédiments	148
5.3.8 Mobilité du manganèse en milieu naturel : synthèse .....	155
CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	161
6.1 Rappel des objectifs et de l'approche méthodologique.....	161
6.2 Principales conclusions .....	162
6.3 Recommandations .....	165
RÉFÉRENCES.....	168

ANNEXES .....	184
---------------	-----

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Matériaux modifiés évalués pour le traitement des métaux et métalloïdes dans l'eau .....	11
Tableau 2.2 : Classe, formule et occurrence typique des minéraux communs porteurs de Mn (tiré de Neculita et Rosa (2019)).....	15
Tableau 2.3 : Concentration moyenne du manganèse dans les milieux aquatiques naturels .....	17
Tableau 2.4 : Exemple de concentrations en Mn relevées dans les eaux de drainage minier provenant de différents sites.....	32
Tableau 2.5 : Caractéristiques des technologies de traitement couramment utilisées pour l'enlèvement du Mn .....	50
Tableau 3.1 : Préparation nécessaire à la réalisation des analyses chimiques .....	61
Tableau 3.2 : Synthèse des analyses et tests effectués sur l'ensemble des échantillons étudiés....	75
Tableau 4.1 : Composition of the 3 MD used in column passive treatment systems in the laboratory .....	80
Tableau 4.2 : Physicochemical characteristics of initial and modified dolomite.....	80
Tableau 4.3 : Average composition (October 2012 to September 2019) of MD treated using the real passive treatment system.....	82
Tableau 4.4 : Physicochemical parameters of the residues from columns and field treatment system .....	86
Tableau 4.5 : Metal concentrations in the solid residues (expressed in g/kg).....	88
Tableau 4.6 : Mineralogical composition from XRD analysis of the solids, before and after treatment.....	90
Tableau 4.7 : Physicochemical parameters of the eluates vs. mine effluent standard regulations.	96
Tableau 4.8 : Saturation indices of the eluates using Visual MINTEQ .....	97
Tableau 5.1 : Localisation des 7 sites échantillonnés sur la rivière Harricana.....	103

Tableau 5.2 : Statistiques descriptives des paramètres analysés pour les sites échantillonnés d’août 2018 à mai 2019 (résultat en mg/L lorsque non précisé) .....	109
Tableau 5.3 : Statistiques descriptives des paramètres analysés par IC-MS pour les sites échantillonnés d’août 2018 à mai 2019 (résultats en µg/L) .....	111
Tableau 5.4 : Moyenne des paramètres physicochimiques mesurés pour chaque campagne d’échantillonnage .....	114
Tableau 5.5 : Concentration en Mn dissous (µg/L) mesurée dans la rivière Harricana pour chacune des campagnes d’échantillonnages d’août 2018 à mai 2019.....	123
Tableau 5.6 : Teneurs en sédiments en suspension (mg/L) et concentration en Mn dans les sédiments (mg/kg) par campagne d’échantillonnage .....	125
Tableau 5.7 : Concentration en Mn particulière dans les eaux de la rivière Harricana.....	128
Tableau 5.8 : Indices de saturation de minéraux porteurs de Mn pour le mois d’août 2018 déterminés par le logiciel PHREEQC avec la base de données WATEQ4F .....	136
Tableau 5.9 : Résultats des analyses physicochimiques par site pour chaque campagne d’échantillonnage (résultats en mg/L).....	142
Tableau 5.10 : Statistique descriptive des concentrations en Mn obtenues dans les sédiments de fond (ppm) en mars 2019 .....	144
Tableau 5.11 : Résultat des analyses ICP-AES des fractions .....	148
Tableau 5.12 : Coefficients de corrélation de rang entre les éléments géochimiques sélectionnés pour le site HA-S12.....	150
Tableau 5.13 : Coefficients de corrélation de rang entre les éléments géochimiques sélectionnés pour le site HA-S13.....	150
Tableau 5.14 : Coefficients de corrélation de rang entre les éléments géochimiques sélectionnés pour le site HA-S14.....	151
Tableau 5.15 : Coefficients de corrélation de rang entre les éléments géochimiques sélectionnés pour le site HA-S15.....	153

Tableau 5.16 : Coefficients de corrélation de rang entre les éléments géochimiques sélectionnés pour le site HA-S16.....	154
Tableau 5.17 : Coefficients de corrélation de rang entre les éléments géochimiques sélectionnés pour le site HA-S17.....	155



## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Approches biologiques et chimiques de traitement du DMA (adaptée de Genty (2012) et Johnson et Hallberg (2005)) .....	8
Figure 2.2 : Diagramme mosaïque Eh/pH des formes de Mn rencontrées dans les eaux douces naturelles (A) et dans le drainage minier (B) (tiré de Neculita et Rosa (2019)).....	19
Figure 2.3 : Principales espèces de Mn dissoutes (aq) et minérales (s) présentes en milieu naturel en fonction des états d'oxydation (modifié d'après Morgan (2000)).....	21
Figure 2.4 : Impact des variations saisonnières sur le cycle biogéochimique du Mn (traduit de Carlson et al. (1997)) avec BRM, bactéries réduisant le Mn et BOM bactéries oxydant le Mn .....	23
Figure 2.5 : Cycle biologique du manganèse à l'interface eau-sédiment (adapté de Pinsino et al. (2012) et de De Schampelaire et al. (2007)) .....	24
Figure 2.6 : Schéma conceptuel des processus d'oxydoréduction influencent la mobilité et l'occurrence du Mn dans les milieux naturels (adapté de Davison (1993)).....	31
Figure 2.7 : Représentation du devenir du Mn dans les eaux douces impactées (adapté de Neculita et Rosa (2019)) .....	33
Figure 2.8 : Principaux processus de séquestration chimique et biochimique du Mn et voie de remobilisation potentielle (traduit de Neculita et Rosa (2019)) .....	42
Figure 2.9 : Processus d'élimination et de remobilisation du Mn dans le drainage minier (traduit de Neculita et Rosa (2019)) .....	51
Figure 3.1 : Représentation schématique de la méthodologie de caractérisation et d'analyse menées sur les solides post-traitement .....	55
Figure 3.2 : Principales étapes de l'échantillonnage sous couvert de glace.....	59
Figure 3.3 : Montage de filtration utilisé pour l'échantillonnage des sédiments en suspension....	62
Figure 3.4 : Étape de destruction/digestion des filtres en nitrate de cellulose .....	63
Figure 3.5 : Schéma de principe de fonctionnement du carottier russe (USEPA, 1999) .....	65
Figure 3.6 : Carottier utilisé pour les prélèvements et exemple de carottage obtenu .....	66

Figure 3.7 : Schéma de principe de fonctionnement du système ITRAX avec : caméra à ligne optique (A), système de triangulation laser (B), détecteur motorisé à XRF (C), tube à rayons X de 3 kW (D) , guide d'ondes à rayons X à faisceau plat (E) et caméra à rayons X et système à fente pour la caméra de ligne radiographique (F) (Croudace et al., 2006).....	68
Figure 3.8 : Réévaluation des spectres XRF via le logiciel Q-Spec 8.6.0 .....	69
Figure 3.9 : Limite de détection obtenue en ppm en fonction du numéro atomique de l'élément et du temps d'exposition .....	70
Figure 3.10 : Scanner ITRAX™ Core de Cox Analytical Systems .....	73
Figure 3.11 : Représentation schématique de la méthodologie de caractérisation et d'analyses menées sur les échantillons naturels.....	74
Figure 4.1 : Half-calcined treatment columns studied before and after opening .....	81
Figure 4.2 : Selected samples with (A) post-treatment residues of half-calcined dolomite; (B) split calcite blocks; (C) polished sections (PS) .....	84
Figure 4.3 : Results from XRD analysis on post-treatment residues: R-AMD, R-CND and S-CND .....	91
Figure 4.4 : Adsorption of Mn on S-CND residue achieved with SEM-EDS (BSE image).....	92
Figure 4.5 : MnO precipitate on S-CND residue achieved with SEM-EDS (es image) .....	93
Figure 4.6 : Schematic representation of Mn and other elements immobilization-remobilization processes identified in S-CND and R-AMD columns .....	94
Figure 5.1 : Zone d'étude, localisation des sites de prélèvement, contexte géologique, mines, projets miniers avoisinants et sites restaurés ou en cours de réhabilitation .....	104
Figure 5.2 : Bloc-diagramme 3D conceptuel de la dynamique d'écoulement de l'eau souterraine et des contextes hydrogéologiques du PACES-AT1 .....	106
Figure 5.3 : Représentation schématique des investigations menées en milieu naturel, rivière Harricana, Abitibi-Témiscamingue .....	108
Figure 5.4 : Diagramme de Piper des 7 sites d'échantillonnés de 2018 à 2019.....	112

Figure 5.5 : Débits moyens mensuels, de janvier 2018 à juin 2019, relevés à la station Pikogan (cehq.gouv.qc.ca) .....	113
Figure 5.6 : Variations saisonnière et spatiale des paramètres de la température et du POR d'août 2018 à mai 2019 .....	115
Figure 5.7 : Variations saisonnières et spatiales des paramètres de l'OD et du pH d'août 2018 à mai 2019.....	117
Figure 5.8 : Variations saisonnière et spatiale des paramètres de la conductivité et de l'alcalinité d'août 2018 à mai 2019 .....	119
Figure 5.9 : Concentrations en $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ , pour les 7 sites échantillonnés entre août 2018 et mai 2019 .....	121
Figure 5.10 : Concentrations en Al, Fe, Mn pour les 7 sites échantillonnées entre août 2018 et mai 2019.....	122
Figure 5.11 : Comparaison des variations de concentration de manganèse dissous saisonnière et spatiale avec d'autres métaux d'août 2018 à mai 2019 (résultats ICP-MS en $\mu\text{g/L}$ ).....	124
Figure 5.12 : Comparaison des variations de concentration de manganèse en suspension saisonnière et spatiale avec d'autres métaux d'août 2018 à mai 2019 ( $\mu\text{g/L}$ ) .....	127
Figure 5.13 : Concentrations moyennes en Mn dissous et particulaires dans l'eau de la rivière Harricana et valeurs de la température et du pH. ....	130
Figure 5.14 : Comparaison des variations saisonnières des concentrations en Mn dissous (A) et en suspension (B) par site d'échantillonnage d'août 2018 à mai 2019.....	132
Figure 5.15 : Évolution des indices de saturation (IS) pour chaque site entre août 2018 et mai 2019 .....	138
Figure 5.16 : Diagramme Eh-pH de spéciation des espèces S pour le mois d'août 2018.....	140
Figure 5.17 : Diagrammes Eh-pH de spéciation des espèces réalisés à partir des paramètres physiques in situ et des activités ioniques pour chaque période d'échantillonnage (A) août 2018; (B) octobre 2018; (C) mars 2019; (D) mai 2019.....	141

Figure 5.18 : Répartition géochimique du manganèse (ppm) dans les sédiments de fonds par site d'échantillonnage pour le mois de mars 2019.....	145
Figure 5.19 : Prélèvement des fractions d'intérêt potentiellement concentrées en manganèse pour analyse ICP-AES.....	147
Figure 5.20 : Donnée optique et profil géochimique (ppm) obtenus par $\mu$ XRF issue d'une carotte de sédiments prélevés sur le site HA-S12 .....	149
Figure 5.21 : Donnée optique et profil géochimique (ppm) obtenus par $\mu$ XRF issue d'une carotte de sédiments prélevés sur le site HA-S13 .....	151
Figure 5.22 : Donnée optique et profil géochimique (ppm) obtenus par $\mu$ XRF issue d'une carotte de sédiments prélevés sur le site HA-S14 .....	152
Figure 5.23 : Donnée optique et profil géochimique (ppm) obtenus par $\mu$ XRF issue d'une carotte de sédiments prélevés sur le site HA-S15 .....	153
Figure 5.24 : Donnée optique et profil géochimique (ppm) obtenus par $\mu$ XRF issue d'une carotte de sédiments prélevés sur le site HA-S16 .....	154
Figure 5.25 : Donnée optique et profil géochimique (ppm) obtenus par $\mu$ XRF issue d'une carotte de sédiments prélevés sur le site HA-S17 .....	155
Figure 5.26 : Représentation schématique des processus de mobilisation et d'immobilisation du Mn dans la rivière Harricana pour les périodes août et octobre 2018.....	158
Figure 5.27 : Représentation schématique des processus de mobilisation et d'immobilisation du Mn dans la rivière Harricana pour les périodes août et octobre 2019.....	160

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

$\mu$ XRF	Micro-fluorescence à rayon X
$a_i$	activité de l'ion (mol/L)
AMD	Acid mine drainage
AMT	Apport maximal tolérable
BOM	Bactéries oxydant le manganèse
BPSR	Bioréacteur passif sulfato-réducteur
BRM	Bactéries réduisant le manganèse
BSE	Backscattered electrons
BSR	Bactérie sulfato-réductrice
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CE	Conductivité électrique
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CEHQ	Centre d'expertise hydrique du Québec
CH	Contexte hydrogéologique
CI	Chromatographie ionique
CIE	Contaminant d'intérêt émergent
CMA	Concentration maximale acceptable
CND	Contaminated neutral drainage
COD	Carbone organique dessous
cps	count per second
CTEU	Centre technologique des eaux usées
D019	Directive 019
DL	Detection limit

DM	Drainage minier
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
DRX	Diffraction de rayons X
EDS	Dispersive X-ray spectroscopy
Eh	Potentiel d'oxydoréduction
e <sub>s</sub>	Secondary electron
ESEE	Étude de suivi des effets sur l'environnement
FDA	Food and drug administration
FRX	Fluorescence à rayons X
GARD	Global acid rock drainage
GSC	Geological Survey of Canada
IAP	Ion activity product
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique au plasma à couplage inductif
INAP	International network for acid prevention
INRS	Institut national de la recherche scientifique
IS	Indice de saturation
ISE	Ion selective electrode
K <sub>ps</sub>	Constante d'équilibre
LD	Limite de détection
LMD	Limite de détection de la méthode
MD	Mine drainage
MDMER	Metal and Diamond Mining Effluent Regulations
MEB	Microscopie électronique à balayage

MELCC	Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques
MERN	Ministère de l'énergie et des ressources naturelles du Québec
MES	Matières en suspension
MnO <sub>x</sub>	Oxyde de manganèse
MO	Matière organique
MSE	Mean square error
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Azote ammoniacal
OBVAJ	Organisme de bassin versant Abitibi-Jamésie
OCR	Output count rate
OD	Oxygène dissous
OMS	Organisation mondiale de la santé
ONGE	Organismes non gouvernementaux de l'environnement
PACES	Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines
PAI	Produit d'activité ionique
PEHD	Polyéthylène à haute densité
POR	Potentiel d'oxydoréduction
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
SAD	Substrat alcalin disperse
SEM	Scanning electron microscopy
SES	Sédiments en suspension
SI	Saturation index
T°	Température
TC	Total carbon
TRH	Temps de résidence hydraulique

TS	Total sulfur
USEPA	United States Environmental Protection Agency
USGS	United States Geological Survey
VFI	Vêtement de flottaison individuelle
WD-XRF	Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence
WHO	World health organization
XRD	X-ray Powder Diffraction
XRF	Fluorescence à rayon X
$\gamma_i$	coefficient d'activité (sans unités)



## LISTE DES ANNEXES

Annexe A Matériel supplémentaire publié avec l'article.....	184
Annexe B Extrait de résultats des analyses par ITRAX $\mu$ XRF avant normalisation.....	188
Annexe C Liste, statut et coordonnées des sites miniers répertoriés à proximité de la zone d'étude (GESTIM-MERN, inventaire du 31 mars 2016).....	189

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Contexte

Les effluents miniers rejetés dans le milieu naturel sont depuis longtemps la cause potentielle de sérieux problèmes environnementaux. Parmi ceux-ci, on compte le drainage minier (DM), qui représente des eaux contaminées caractérisées par un pH variable et des concentrations élevées en métaux, métalloïdes et/ou autres ions (sulfates) provenant notamment des eaux de percolation des haldes à stériles ou des parcs à résidus et des effluents issus des procédés de traitement du minerai. La prévention de la formation du DM, par la mise en place de mesures de mitigation des contaminants libérés, ainsi que la gestion responsable des eaux de procédés, représente l'un des plus importants défis environnementaux auxquels l'industrie minière doit faire face. Cette étude s'inscrit dans le contexte de la présence, dans les effluents miniers, de contaminants émergents ayant des effets potentiellement toxiques pour les organismes vivants (Neculita et al., 2018; Neculita et Rosa, 2019; Neculita et al., 2020). En effet, si les mécanismes d'enlèvement des contaminants souvent rencontrés dans les effluents miniers sont aujourd'hui relativement bien appréhendés, le comportement et la toxicité de ces contaminants émergents sont encore méconnus. De ce fait, ils nécessitent des recherches plus approfondies afin de limiter les risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement.

Le Mn fait partie de ces « nouveaux contaminants » pour lesquels les impacts potentiels sur la santé humaine ne sont pas encore totalement connus. Le Mn possède théoriquement 11 états d'oxydation (Pinsino et al., 2012), dont 3 états seulement sont présents naturellement dans le milieu aquatique et importants en chimie de l'eau, à savoir : 1) le Mn(II) dissous, forme majoritairement présente dans les eaux, 2) le Mn(III), qui est en général un état de transition, et 3) le Mn(IV) présent sous forme d'oxydes insolubles  $\text{MnO}_x$  (Brandhuber et al., 2013). Des décennies d'exploitation minière ont engendré la libération de grandes quantités de Mn dans l'environnement. Elles sont essentiellement issues des roches stériles et des résidus sans valeur économique et se libèrent principalement lors de la formation du DM. Étant donné son omniprésence dans l'environnement, constituant environ 0,1% de la croûte terrestre (Howe et al., 2004), le Mn peut aussi être issu de sites miniers exploitant des gisements pour d'autres éléments d'intérêt économique, où le Mn est présent, mais non utilisé à des fins commerciales. Or selon plusieurs études identifiées par

l'Organisation mondiale de la santé (OMS), des concentrations de 1 mg/L de Mn dissous pourraient avoir des effets toxiques sur les organismes d'eau douce (Howe et al., 2004).

## 1.2 Problématique

De nombreuses études démontrent que le Mn se concentre facilement dans le cerveau et peut, dans le cas d'une exposition chronique, provoquer un syndrome neurologique irréversible similaire à la maladie de Parkinson (Barceloux, 1999; Crossgrove et Zheng, 2004; Takeda, 2003). De plus, des effets toxiques peuvent également être observés sur les poumons, le cœur et le foie. Le Mn sous sa forme dissoute ( $\text{Mn}^{2+}$ ) possède un champ de stabilité très important dans les conditions de pH et d'oxydoréduction (Eh) typiques des eaux de surface. Cela implique une grande mobilité de ce contaminant dans les écosystèmes et les plans d'eau récepteurs. Le Mn peut ainsi être transporté sur de longues distances en aval de la source de pollution, tandis que l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  (qui est souvent présent dans l'eau en même temps que le Mn) précipite à un pH plus bas (autour de 4) en hydroxyde ferrique ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), au fur et à mesure que l'eau est neutralisée (Hem, 1985). Le comportement géochimique complexe du Mn peut également engendrer un impact sur les matières en suspension (MES) et les sédiments de fond associés. En effet, les oxyhydroxydes de Mn, qui sont formés en conditions oxydantes ou par catalyse bactérienne, démontrent des propriétés spécifiques, à savoir une affinité significative pour l'adsorption d'autres éléments et métaux (ex : Al, Fe, As, Cd, Mo, Pb, Sb, Hg) (Neculita et al., 2018). Ceux-ci sont potentiellement plus toxiques et peuvent être transportés sur de longues distances avec les oxyhydroxydes de Mn avant d'être ultérieurement libérés. Ce contexte justifie la nécessité d'approfondir les connaissances sur le comportement géochimique du Mn présent dans les effluents miniers et les milieux aquatiques récepteurs. Un autre aspect important est que la surface des oxyhydroxydes de Mn possède des propriétés d'adsorption du Mn(II) dissous en plus d'autres cations métalliques. Il a été observé que cette adsorption de surface du  $\text{Mn}^{2+}$  par les oxydes améliore considérablement la cinétique d'oxydation du Mn(II) adsorbé en Mn(IV). Il s'agit d'effet d'oxydation/précipitation autocatalytique du Mn. Le potentiel d'adsorption du Mn(II) dissous par les oxyhydroxydes de Mn, ainsi que leurs affinités pour divers métaux lourds ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche depuis la fin des années 1980 (Brandhuber et al., 2013). Les procédés utilisant des revêtements de  $\text{MnO}_x$  développés naturellement sur des médias filtrants utilisés dans le traitement des eaux se sont révélés efficaces pour l'enlèvement de métaux traces présents dans des eaux contaminées (Brandhuber et al., 2013;

Tebo et al., 2004). D'où l'intérêt porté à l'amélioration des connaissances sur les processus permettant la détermination des paramètres « clés » influençant la mobilité et l'état d'oxydation du Mn présent dans les eaux naturelles et le DM. Les avancées, défis et besoins en recherche rencontrés dans les méthodes de traitements passifs des eaux minières ont mis l'emphasis sur l'utilisation de matériaux naturels et de résidus industriels facilement disponibles. Certains de ces matériaux sont modifiés afin d'augmenter la stabilité chimique et mécanique du matériau, ainsi que sa capacité d'immobilisation des métaux (Calugaru, 2014; Calugaru et al., 2018). Une meilleure compréhension de ces propriétés de sorption pourrait également s'avérer utile dans l'amélioration des procédés d'enlèvement du Mn.

### 1.3 Objectifs de l'étude

L'objectif général de ce projet est d'évaluer et de déterminer les mécanismes responsables de la mobilité et du changement de forme du Mn présent dans le DM ainsi que dans les eaux de surface du milieu naturel. Pour répondre à cette question, l'approche méthodologique a été divisée en deux axes de recherche.

Le premier axe a pour but de caractériser les formes de Mn au moyen d'analyses physicochimiques et minéralogiques sur la base d'une comparaison entre des échantillons de solides modifiés provenant d'essais de traitement en colonnes de DMA et DNC synthétiques en laboratoire (dolomite mi-calcinée), ainsi que de solides issus d'un traitement passif de DMA (calcite). Il a également pour but d'évaluer les conditions de stabilité du Mn et des contaminants associés, dans ces mêmes solides. Des tests de lixiviation permettent de déterminer si les formes de minéraux solides (p. ex : oxyhydroxydes, carbonates, sulfures et silicates) sont stables à long terme. Pour enfin, en déduire les principaux mécanismes d'élimination et d'immobilisation du Mn sur des matériaux et les facteurs diminuant ou inhibant son enlèvement dans le DM. Le deuxième axe a pour vocation d'étudier la mobilité du Mn présent dans le milieu naturel, sur la base d'échantillons d'eau de surface, de sédiments en suspension (SES) et de sédiments de fonds prélevés sur la rivière Harricana en Abitibi-Témiscamingue. Les analyses chimiques des échantillons précités et les mesures physicochimiques serviront à la réalisation de modélisations géochimiques pour déterminer les conditions dans lesquelles les solides apparaissent et sous quelles formes. En parallèle, l'étude de la mobilité du Mn sous forme dissoute et particulaire sera étudiée pour déterminer quelle est la phase dominante ainsi que les mécanismes associés au transport du Mn.

## 1.4 Contenu du mémoire et retombées du projet

Ce mémoire est divisé en 6 chapitres. Le chapitre 1 a servi d'introduction et de mise en contexte concernant les problématiques ciblées par le sujet de recherche et les objectifs proposés pour y répondre. Le chapitre 2 présente une revue de littérature, où après un bref rappel des généralités sur les problématiques de la contamination en métaux liée aux effluents miniers, l'accent sera mis sur l'occurrence et le comportement hydrogéochimique du Mn dans les eaux de surface naturelles et le DM. Dans ce chapitre, les principales technologies permettant le traitement du Mn dans le DM seront également abordées. Enfin, les mécanismes d'enlèvement du Mn présent dans le DM et les facteurs inhibiteurs seront présentés. Le chapitre 3 décrit succinctement la méthodologie de caractérisation employée sur les solides post-traitements passifs du DM, celle-ci étant présentée en détails dans le chapitre 4. La méthodologie appliquée aux investigations sur le milieu naturel est décrite de manière exhaustive dans le chapitre 3. Ainsi, le chapitre 4 détaille la méthodologie de caractérisation et d'analyse menées sur les solides post-traitements. Ceci pour répondre aux objectifs fixés par le premier axe de recherches soit : i) déterminer et caractériser les formes du Mn dans des résidus; ii) évaluer les mécanismes de mobilisation et d'immobilisation du Mn dans le DM. L'originalité et l'intérêt de ce premier axe d'étude est justifié par le constat suivant : en comprenant ces mécanismes et les formes de Mn arrivant au procédé, on souhaite déterminer de façon plus précise : i) les conditions de stabilité du Mn et les contaminants issus des effluents miniers retenus par ces solides, ii) distinguer les différentes formes de liaisons possibles entre les espèces. Les résultats et l'interprétation de ceux-ci sont également présentés au chapitre 4, sous forme d'un article, qui a été soumis pour publication potentielle dans la revue scientifique *Applied Geochemistry* le 26 novembre 2019. Les résultats et l'interprétation du deuxième axe de recherche sur la compréhension des processus hydrogéochimiques responsables de l'immobilisation du Mn par les phases solides dans les eaux naturelles sont présentés au chapitre 5. L'occurrence et les conditions qui influent sur la mobilité du Mn dissous et particulaire, ainsi que les principaux mécanismes associés présents dans les eaux naturelles y sont également discutés. Vue leur grande originalité et pertinence, il est envisagé que ces résultats soient exploités dans un deuxième article de revue scientifique, à rédiger plus tard. Le mémoire s'achève avec une présentation des principales conclusions du projet ainsi qu'une succession de recommandations pour les deux axes de recherche respectifs.

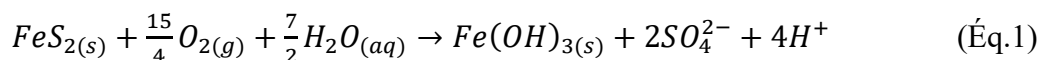
## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

### 2.1 Problématique de la contamination en métaux liée au drainage minier

Le DM représente des eaux contaminées par l'extraction minière et le traitement des minéraux. Le DM est le résultat de la circulation des eaux, tant de surface que souterraines, à travers les composantes d'un site minier (ex. parcs à résidus, haldes à stériles, galeries de mine, traitement du minerai) (Aubertin et al., 2002). La génération, la mobilité et l'atténuation du DM sont la conséquence de processus complexes gouvernés par une combinaison de facteurs physiques, chimiques et biologiques spécifiques à chaque site minier. Bien que ce phénomène soit de mieux en mieux appréhendé, les propriétés du DM sont fonction de la géologie de la région minière, de la présence de micro-organismes, de la température ainsi que de la disponibilité en eau et en oxygène (Simate et Ndlovu, 2014). Il existe différents types de DM dépendamment des conditions précitées : acide, neutre, basique et salin (Nordstrom et al., 2015). En Abitibi-Témiscamingue, les sites miniers actifs et abandonnés sont souvent générateurs de drainage minier acide (DMA) caractérisé par un  $\text{pH} < 6$  ou de drainage neutre contaminé (DNC) avec un  $\text{pH}$  entre 6 et 9,5 (Bussière et al., 2005; Neculita et al., 2007). Sans mesure de traitement adéquate, les eaux contaminées par ce type de DM se déversent dans les eaux souterraines, les ruisseaux et les rivières, et deviennent la source de nombreux problèmes environnementaux. Notamment, la perte irréversible de la biodiversité due à leur toxicité pour les organismes aquatiques occasionnant la destruction de ces écosystèmes à long terme (Simate et Ndlovu, 2014; Tabak et al., 2003).

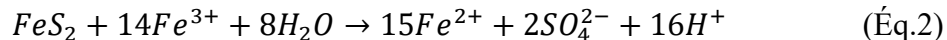
#### 2.1.1 Formation du drainage minier acide

La formation du DMA est la conséquence de plusieurs processus biogéochimiques. Le premier résulte de l'oxydation naturelle de minéraux sulfureux présents dans les matériaux rocheux, les rejets miniers, quand ces derniers sont exposés à deux facteurs environnementaux : l'oxygène et l'eau. La génération de DMA peut se produire de façon abiotique ou biotique (GARD, 2009), l'oxydation des minéraux sulfureux de ces deux types de réactions pouvant également être directe ou indirecte. L'exemple le plus courant pour illustrer le phénomène d'oxydation directe est celui de la pyrite, espèce minérale composée de disulfure de fer ( $\text{FeS}_2$ ) fréquemment observé dans les rejets miniers. L'Équation 1 donne une représentation simplifiée de la réaction d'oxydation directe de la pyrite en contact avec l'oxygène et l'eau (Nordstrom et al., 2015) :



L'oxydation de la pyrite, que ce soit directement en présence d'eau et d'oxygène ou « indirectement » par l'action du fer ferrique ( $Fe^{3+}$ ), entraîne la libération de sulfates, de protons ( $H^+$ ), donc de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) responsable de l'acidification de l'eau. Cette acidification contribue à la solubilisation d'éléments métalliques présents dans les minéraux, autres que la pyrite.

La contamination par les métaux associée au DMA dépend du type et de la quantité de minerai sulfuré oxydé, ainsi que du type de minéraux présents dans la gangue (Akciil et Koldas, 2006). Si la réaction directe peut se produire à des pH proches de la neutralité, certains minéraux sulfureux comme la pyrite et la pyrrhotite peuvent être soumis à une oxydation indirecte à mesure que le milieu devient acide. En effet, dès que le pH devient suffisamment acide ( $< 3,5$ ), le  $Fe^{3+}$  ne précipite plus et devient l'accepteur principal d'électrons provoquant ainsi la poursuite de l'oxydation de la pyrite de façon indirecte, tel que résumé par l'Équation 2 (Nordstrom et al., 2015) :



À ce stade, la réaction d'oxydation directe est quasiment inexistante, le taux d'oxydation de la pyrite par  $Fe^{3+}$  étant beaucoup plus élevé que celui de l'oxydation par l'oxygène (Nordstrom et al., 2015). Cette oxydation de 1 mole de pyrite libère 16 moles de  $H^+$  (cf. Équation 2) contre 4 moles de  $H^+$  lors d'une oxydation directe (cf. Éq. 1). Lorsque la valeur de pH devient suffisamment faible (autour de 2, en fonction de la concentration totale du Fe en solution), le  $Fe^{3+}$  restant en solution est réduit en  $Fe^{2+}$  lors de l'oxydation de la pyrite, générant une acidité supplémentaire (processus auto-entretenu) jusqu'à l'épuisement du  $Fe^{3+}$  ou de la pyrite (Nordstrom et al., 2015). Généralement, les valeurs de pH d'un DMA sont comprises entre 2 et 6.

Toutefois, dans le cas de la mine Richmond du gisement de cuivre Iron Mountain (Californie, États-Unis), le drainage minier généré est le plus acide répertorié à ce jour, avec un pH de -3,6 et des concentrations en métaux et en sulfates allant jusqu'à 200 g/L et 760 g/L, respectivement (Nordstrom et Alpers, 1999). La production de DMA peut également être accélérée, à faibles pH (environ entre 2 et 4), par la présence de bactéries ferrooxydantes. Ces microorganismes se trouvent

naturellement dans des milieux acides. Par exemple, *Acidithiobacillus ferrooxidans* a la capacité de catalyser, à une cinétique accélérée jusqu'à  $10^6$ , la réaction d'oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  (Kleinmann et al., 1981; Nordstrom et al., 2015).

### 2.1.2 Formation du drainage neutre contaminé

Le DNC fait référence à des eaux contaminées par les rejets miniers, mais qui ne sont pas acides, avec un pH de 6 à 9,5 et qui contiennent d'autres ions spécifiques au drainage minier, tels le  $\text{SO}_4^{2-}$  et les métaux et métalloïdes provenant de l'oxydation des sulfures métalliques ou de l'altération d'autres minéraux (ex. carbonates, silicates) (Nordstrom et al., 2015). Certains ions métalliques peuvent être présents dans des concentrations supérieures aux valeurs maximales admissibles prescrites par la législation en vigueur. Les principaux éléments métalliques retrouvés dans les DNC sont les suivants : Sb, As, Cd, Cr, Co, Mn, Hg, Mo, Ni, Se et Zn (Stantec, 2004). Le DNC apparaît généralement dans des milieux où les conditions suivantes sont retrouvées :

- i) la consommation d'acide associée à la capacité de neutralisation provenant de carbonates (minéraux acidivores) est suffisante pour maintenir des conditions de pH neutre (Nordstrom et al., 2015; Stantec, 2004). Le potentiel de neutralisation de l'acide est donc supérieur au potentiel de génération d'acide des minéraux sulfureux. Toutefois, des métaux sont tout de même mis en solution lors de l'oxydation des sulfures, dont certains restent solubles à des valeurs de pH élevées et se retrouvent en concentrations suffisantes pour avoir un impact sur l'environnement.
- ii) il peut y avoir présence de minéraux sulfureux qui s'oxydent sans générer d'acide, mais qui lixivient tout de même des métaux, à l'exemple de la sphalérite  $[(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}]$  qui s'oxyde en libérant du zinc (soluble à des pH élevés), sans pour autant produire d'acide.
- iii) après l'application de méthodes de contrôle du DMA sur des rejets générateurs d'acide, il peut y avoir production de DNC. Ce phénomène pouvant se produire lors de la mise en place d'un recouvrement visant à limiter le contact et la diffusion de l'oxygène vers les résidus réactifs et, donc diminue l'oxydation des minéraux sulfureux et la génération d'acide. Pourtant, il peut y avoir suffisamment d'oxygène disponible dans l'eau pour permettre une oxydation localisée, l'altération chimique d'autres phases minérales, et/ou le relargage de métaux, sans production d'acidité.



### 2.1.3 Procédé courant d'enlèvement des métaux dans les effluents miniers

Plusieurs méthodes visent à contrôler la génération de DMA ou de DNC avant sa formation. Ces méthodes ont généralement pour objectif de réduire à des niveaux très faibles l'oxygène, l'eau ou les sulfures (Aubertin et al., 2002). Toutefois, lorsque le processus d'oxydation des minéraux sulfureux est déjà amorcé et qu'il y a génération d'eaux contaminées, il est nécessaire de mettre en place des systèmes de traitement à l'effluent final afin de répondre aux exigences des normes de rejets. Les méthodes de traitement du DMA peuvent être divisées en 2 catégories, soit des systèmes : i) « actifs » et ii) « passifs » ; pouvant être soit biologiques soit chimiques comme présenté dans la Figure 2.1.

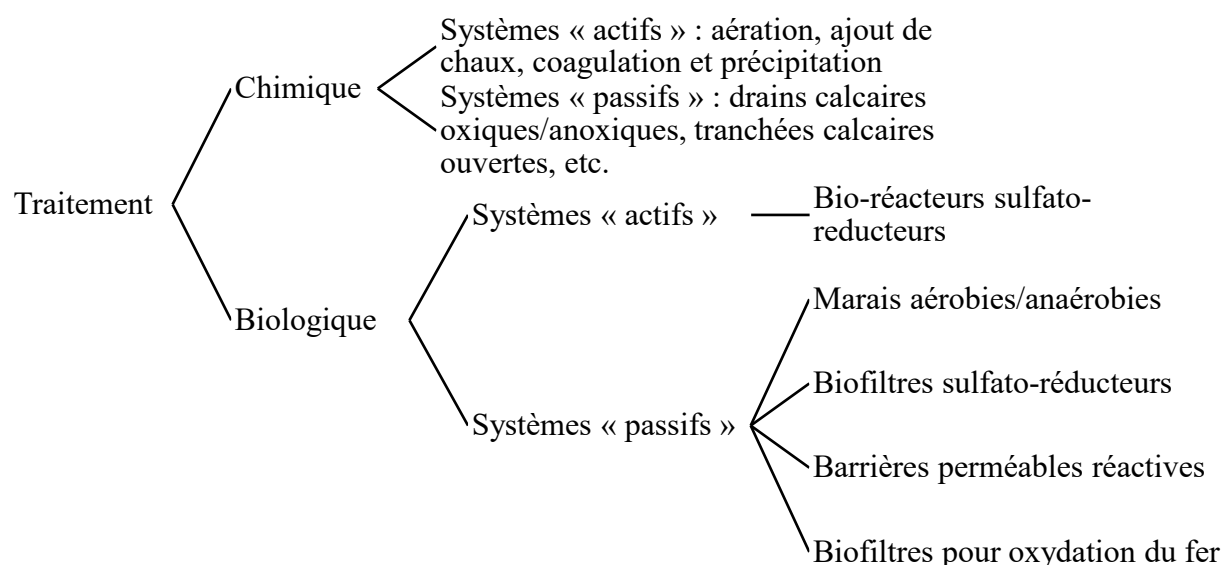


Figure 2.1 : Approches biologiques et chimiques de traitement du DMA (adaptée de Genty (2012) et Johnson et Hallberg (2005))

Le Guide GARD (Global Acid Rock Drainage) du réseau international pour la prévention des acides (International Network for Acid Prevention, INAP) définit le traitement actif comme une « technologie nécessitant des activités humaines, une maintenance et un suivi continu, et disposant ou utilisant des sources externes d'énergie, des infrastructures et des systèmes techniques » (GARD, 2009). C'est pourquoi le traitement actif est utilisé sur les sites miniers encore en activité. Le principal atout de ces systèmes actifs réside dans leur capacité d'épuration et leur adaptabilité à

des charges polluantes importantes. En effet, ils peuvent être conçus pour s'adapter à presque n'importe quelle acidité, débit et charge en contaminants. Cependant, le traitement actif n'est pas considéré comme une option viable pour la restauration à long terme du site, dans le cas de la fermeture d'une mine (Aubertin et al., 2011).

Le traitement passif est privilégié pour les sites miniers restaurés ou abandonnés et repose sur des processus biologiques, géochimiques et physiques proches de ceux se produisant dans la nature afin d'améliorer la qualité des eaux d'infiltration (Skousen et al., 2017). L'intérêt des systèmes de traitement passif comme alternative au traitement actif s'explique par le fait que, dans de nombreux cas, le DM généré sur un site demeure contaminé pendant des décennies après la fermeture de la mine (Gazea et al., 1996). Les systèmes passifs de traitement nécessitent peu de maintenance, ont une faible consommation énergétique due à des infrastructures beaucoup moins complexes, et peuvent utiliser des matériaux naturels, déchets et résidus industriels (Johnson et Hallberg, 2005; Neculita et al., 2007).

#### **2.1.4 Méthode émergente : matériaux modifiés et rétention des métaux**

Bien que couramment utilisées, les méthodes conventionnelles d'enlèvement des métaux présents dans les eaux contaminées présentent de nombreux inconvénients (ex. exigences élevées en réactifs, génération de boues toxiques, durée de vie limitée) (Lakherwal, 2014). C'est pourquoi ces dernières décennies l'adsorption est devenue une méthode privilégiée pour l'enlèvement des métaux. L'adsorption est un processus de transfert de masse par lequel une substance, l'adsorbat, pouvant être une molécule organique ou inorganique est transférée de la phase liquide (ou gazeuse) à la surface d'un solide de certains matériaux : l'adsorbant (Barakat, 2011).

Il existe deux types de processus d'adsorption :

- i) Physique, où il n'y a aucun partage ou transfert d'électron, ce qui maintient donc toujours l'individualité des espèces en interaction. Ces interactions sont toujours réversibles et permettent donc la désorption et la régénération du matériau.
- ii) Chimique (chimisorption) qui implique une liaison chimique forte et est donc un processus irréversible.

La capacité d'adsorption du solide dépend de : i) sa surface spécifique déterminée notamment par la porosité du matériau ; ii) la nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'affinité du polluant envers l'adsorbant (énergie de liaison) ; iii) la concentration de la substance à adsorber ; iv) le temps de contact entre le solide adsorbant et les solutés (Genty, 2009; Motsi, 2010). L'adsorption est avantageuse par rapport aux autres techniques en raison de son coût moindre, de son efficacité, de sa flexibilité de conception, de sa relative facilité de fonctionnement et de la possible régénération de l'adsorbant utilisé (Ahmaruzzaman, 2011; Barakat, 2011; Lakherwal, 2014). L'adsorption n'entraîne pas non plus la formation de sous-produits toxiques et contribue à la réduction, à la récupération et à la réutilisation de déchets (Ahmaruzzaman, 2011).

Dans le traitement des eaux, de nombreuses études ont mis l'accent sur les processus d'adsorption des métaux en utilisant des matériaux naturels et résiduels issus de l'industrie et de leur modification. L'intérêt de leur utilisation est qu'ils sont, le plus souvent, peu onéreux, disponibles localement en quantités abondantes et dans certains cas, ils ont un potentiel important de modification pouvant améliorer leurs capacités d'adsorption (Ahmaruzzaman, 2011; Calugaru et al., 2018a). Des études ont démontré que la modification augmente la capacité d'enlèvement des métaux et des métalloïdes, ainsi que la stabilité physique et chimique des matériaux et des boues résultantes (Calugaru et al., 2018b). Ces matériaux naturels et résiduels modifiés constituent une option prometteuse pour le traitement des métaux et des métalloïdes présents dans les eaux contaminées par le DM. L'applicabilité technique et la rentabilité sont des facteurs clés qui jouent un rôle majeur dans la sélection de l'adsorbant le plus approprié pour traiter les effluents inorganiques (Barakat, 2011). L'adsorbant se doit donc d'être facile à régénérer et ne doit pas perdre sa capacité de sorption face à une réutilisation continue (Motsi, 2010). Les matières premières utilisées comme adsorbant peuvent être divisées en 4 groupes distincts (Ahmaruzzaman, 2011): 1) les matériaux naturels (ex. dolomite, sable, tourbe) ; 2) les résidus ou sous-produits industriels (ex. déchets de bois, cendres volantes, biomasse) ; 3) les déchets agricoles et biologiques (ex. écorce de maïs, charbon issu de noix de coco) ; 4) les biopolymères qui sont des polymères fabriqués à partir de la biomasse. Le Tableau 2.1 donne différents exemples de matériaux modifiés ayant fait l'objet d'essais en laboratoire réalisés sur des effluents miniers synthétiques.

En dépit des nombreuses études réalisées sur l'utilisation des matériaux modifiés comme adsorbants, les mécanismes optimisant la sorption des métaux et métalloïdes restent méconnus. Or, l'adsorption de ces contaminants peut être influencée par un certain nombre de facteurs notamment

la température, le pH, la compétition ionique, mais aussi la spéciation des contaminants (Ahmaruzzaman, 2011; Calugaru et al., 2018b; Neculita et Rosa, 2019). Le Mn fait partie des contaminants fréquemment rencontrés, dont les mécanismes de mobilisation / immobilisation sur les matériaux modifiés requièrent des études approfondies.

Tableau 2.1 : Matériaux modifiés évalués pour le traitement des métaux et métalloïdes dans l'eau

Adsorbant	Matériaux	Modification apportée	Métaux traités	Références
Déchets agricoles	Résidus d'écorces de riz	Préparation d'un charbon actif par carbonisation à 800°C pendant 160 min sous un flux de N <sub>2</sub> . Puis mise en contact avec de l'ozone pendant 3 h.	Cr	Sugashini et Begum (2015)
	Bagasse (résidu des tiges de canne à sucre)	Préparation d'un charbon actif à partir de la bagasse brute soumise à de l'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré et maintenu à 150°C dans un four pendant 24 h. Le matériau lavé et séché a été soumis à une activation thermique à 800-850°C pendant 30 min.	Cd, Zn	Mohan et Singh (2002)
Biopolymères	Déchets de carapace de crabe	Carapace de crabe, contenant de la chitine, partiellement convertie en chitosane par désacétylation pour former un puissant chélateur.	Ni	Pradhan et al. (2005)
Sous-produits industriels	Cendres de bois	Traitement thermique à 375°C, les phases minérales résultantes sont mélangées avec du NaOH solide puis cuites au four à 600°C pendant 2 h. Un traitement hydrothermal a ensuite été effectué à 95°C jusqu'à l'évaporation de la phase liquide.	Ni, Zn	Calugaru et al. (2017)
	Scories de four métallurgiques	Scories lavées à l'eau distillée puis élimination des impuretés adhérant à trois reprises et séchées à 200°C.	Cu, Pb	Feng et al. (2004)
Matériaux naturels	Dolomite	Activation thermique par carbonisation pendant 1 heure à 750°C.	Ni, Zn, Mn	Calugaru et al. (2018a)
	Zéolite	Traitement thermique pendant 30 min à 200, 400 et 800°C.	Fe, Cu, Mn, Zn	Motsi et al. (2009)

### 2.1.5 Les contaminants émergents

Les contaminants émergents sont des substances issues de sources naturelles ou anthropiques, persistantes et toxiques, rejetés dans l'environnement. En réalité, il serait plus juste de définir ces contaminants comme d'intérêt émergent (CIE), car leur présence dans divers compartiments de l'environnement est connue depuis longtemps, mais pour lesquels des préoccupations ont été soulevées seulement plus récemment. En effet, leur toxicité est encore mal appréhendée et nécessite une meilleure compréhension afin d'en estimer les risques pour la santé humaine et l'environnement (Sauvé et Desrosiers, 2014). Les CIE peuvent être synthétiques (ex. produits pharmaceutiques, nanoparticules, retardateurs de flamme) ou naturels (ex. substances que l'on peut retrouver dans l'environnement sans intervention humaine, à l'exemple des métaux traces et métalloïdes). Dans la nature, ces derniers sont généralement présents à des teneurs modérées, c'est leur introduction en grandes concentrations par des activités anthropiques qui représente un risque pour l'environnement et la santé des organismes y vivant (Pinsino et al., 2012). Dans les effluents miniers, les CIE peuvent être classés en 4 catégories (Neculita et al., 2018) : 1) les contaminants difficiles à traiter (p. ex. sulfates, salinité :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) ; 2) les contaminants communs (ex. As, Cu, Sb), mais dont les normes de rejets sont très faibles dans les environnements sensibles, notamment en climat froid ; 3) les contaminants réfractaires, tels que les composés azotés (ex. ammoniac, nitrites, nitrates), suivis via la toxicité aquatique, mais pour lesquels des normes sont attendues dans un futur proche ; 4) les nouveaux contaminants (ex. Mn, Se et les éléments des terres rares).

Certains de ces contaminants, comme le Mn, ne sont pas encadrés par des normes ou des critères de rejet stricts pour les effluents miniers, souvent par manque de connaissances sur leurs effets toxiques sur la santé humaine ou sur l'environnement. De plus, leur chimie complexe, leur persistance et le manque de connaissances concernant les conditions optimales de traitement compliquent l'élaboration de technologies d'enlèvement efficaces (Neculita et al., 2018). De plus, les procédés d'enlèvement, actuellement disponibles, de ces contaminants sont souvent trop dispendieux, ce qui constitue un frein à leur mise en place à l'échelle de terrain.

## **2.2 Manganèse : occurrence et comportement hydrogéochimique**

### **2.2.1 Présence dans l'environnement**

Le Mn est un élément naturellement omniprésent dans l'environnement que ce soit dans certaines roches, les sols, les sédiments (lacustres, fluviaux et marins), l'atmosphère, les eaux salées et douces, mais également au sein des organismes vivants (faune et flore confondues) (Post, 1999). Il s'agit du 10<sup>e</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre où sa concentration moyenne est de l'ordre de 0,1% (Howe et al., 2004). À l'état de minéraux primaires, le Mn ne se présente pas sous sa forme métallique native, mais il est le composant mineur d'une vaste gamme de minéraux issus de roches ignées, métamorphiques et sédimentaires. Les basaltes étant les roches ignées les plus riches en Mn avec une teneur moyenne de 1550 ppm (Maynard, 2014; Reimer, 1999). Le Mn est également retrouvé, en plus faibles concentrations, sous forme de minéraux secondaires qui apparaissent sous forme de nodule ou de croûte dans les sédiments lacustres et marins de surface. Les minéraux les plus communs dans les gisements de minerais sont les oxyhydroxydes de Mn (ex. la pyrolusite,  $\text{MnO}_2$ ) suivi des carbonates (ex. rhodochrosite,  $\text{MnCO}_3$ ) (Cannon et al., 2017; Maynard, 2014) et dans une moindre mesure les silicates et les sulfures (Howe et al., 2004). Toutefois, sur les 300 minéraux porteurs de Mn, actuellement identifiés, seulement 12 ont un intérêt significatif dans le cadre d'une exploitation minière. On estime à 53 millions de tonnes la quantité de Mn produits à l'échelle mondiale pour l'année 2013, ce qui en fait le 4<sup>e</sup> métal le plus consommé après le fer, le cuivre et l'aluminium (Postle et al., 2015).

#### **2.2.1.1 Forme naturelle et occurrence géologique**

À l'état naturel, le Mn est essentiellement présent dans tous les types de roches (ignées, métamorphiques et sédimentaires) où il est contenu sous sa forme divalente  $[\text{Mn(II)}]$  en tant que constituant mineur (Hem, 1985). Sa présence dans le sol est le résultat de l'altération des roches au cours du processus de pédogenèse (Reimer, 1999). Cette occurrence naturelle dans les roches et les sols représente également une source de Mn qui peut se dissoudre par la suite dans les eaux souterraines et de surface ou encore se déposer sous forme de sédiments avec un potentiel de dissolution subséquent (Howe et al., 2004; Nadaska et al., 2012). Dans les sols, bien que sa présence soit essentiellement d'origine crustale, le Mn peut provenir de sources mineures telles que les dépôts atmosphériques directs, le lessivage des végétaux ou d'autres surfaces ou encore les

sécrétions, excréments animales et végétales (Howe et al., 2004). Les concentrations de Mn dans le sol sont de l'ordre de 40-900 mg/kg, avec une moyenne de 330 mg/kg (Williams et al., 2012). Son transport dans l'atmosphère s'effectue par l'émission de particules en suspension contenant du Mn (Barceloux, 1999). Les éruptions volcaniques, les incendies de forêt, les embruns océaniques, mais surtout l'érosion des sols sont de fait les sources les plus courantes (USEPA, 2004). Le Tableau 2.2 présente une liste des oxydes de Mn les plus courants présents dans les minerais ainsi que les minéraux.

Tableau 2.2 : Classe, formule et occurrence typique des minéraux communs porteurs de Mn (tiré de Neculita et Rosa (2019))

Minéral	Classe	Formule chimique	Occurrence
Birnessite	Ox.	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$	Se produit dans une grande variété d'environnements géologiques (y compris les sols) et comme produit de vieillissement
Bixbyte	Ox.	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	Minéral rare, présent dans les dépôts hydrothermaux et métamorphiques
Chalcopanite	Ox.	$\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Produit de d'altération des gisements riches en Mn
Corodanite	Ox.	$\text{Pb}_x (\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$	Communément mélangé avec d'autres minéraux du groupe des hollandites
Cryptomelane	Ox.	$\text{K}_x (\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$	
Feitnechtite	Ox.	$\text{MnOOH}$	Présent en tant que produit d'altération dans les minerais riches en manganèse
Franklinite	Ox.	$\text{ZnFe}_2^{3+}\text{O}_4$	Mn peut remplacer le Zn, minéral rare
Groutite	Ox.	$\text{MnOOH}$	Minéral rare, peut se former avec de la pyrolusite
Hausmannite	Ox.	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$	Présent dans les dépôts hydrothermaux et métamorphiques
Hollandite	Ox.	$\text{Ba}_x (\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$	Peut-être abondant dans les zones oxydées de minerais riches en Mn
Lithiophorite	Ox.	$\text{LiAl}_2(\text{Mn}_2^{4+}\text{Mn}^{3+})\text{O}_6(\text{OH})_6$	Se trouve dans les dépôts altérés riches en Mn et dans les sols acides
Manganite	Ox.	$\text{MnOOH}$	Présent dans les dépôts hydrothermaux ou en tant que produit d'altération
Manganosite	Ox.	$\text{MnO}$	Minéral rare, présent dans les veines hydrothermales
Manjiroite	Ox.	$\text{Na}_x (\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$	Communément mélangé avec d'autres minéraux du groupe hollandite
Nsutite	Ox.	$\text{Mn}(\text{O}, \text{OH})_2$	Croissance intercalée de pyrolusite et de Ramdselite, trouvée dans les minerais riches en Mn, pouvant se former par oxydation de carbonates porteurs de Mn
Pyrochroite	Ox.	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Minéral rare, présent dans les veines hydrothermales
Pyrolusite	Ox.	$\text{MnO}_2$	L'un des minéraux les plus abondants, présent dans les mines, est présent dans les vastes dépôts de remplacement hydrothermaux et les veines épithermales
Ramdselite	Ox.	$\text{MnO}_2$	Minéral rare, présent dans les gisements hydrothermaux à basse température
Romanechite	Ox.	$\text{Ba}_{0.66}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10} \cdot 1.34\text{H}_2\text{O}$	Trouvé dans les zones oxydées des dépôts riches en Mn
Todorokite	Ox.	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_x (\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	Présent en tant que minéral majeur dans les nodules océaniques de Mn et en tant que produit d'altération dans la zone oxydante des gisements riches en Mn
Vernadite	Ox.	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Trouvé dans les nodules océaniques de Mn et dans la zone oxydante des dépôts riches en Mn
Rhodocrosite	Carb.	$\text{MnCO}_3$	Présent dans les dépôts métasomatiques, les veines hydrothermales, les pegmatites et les sédiments métamorphisés
Kutnahorite	Carb.	$\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$	Trouvé dans environ 2% des minerais de manganèse documentés peut également être trouvé dans les sédiments
Braunite	Sil.	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6\text{SiO}_{12}$	Trouvé dans les minerais de manganèse (gisements d'oxydes), les roches métamorphiques et les environnements altérés
Rhodonite	Sil.	$(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe})[\text{SiO}_3]$	Mineral, associé à une activité métasomatique
Alabandite	Sul.	$\text{MnS}$	Trouvé dans les veines de sulfure épithermal

Ox. : oxydes/hydroxydes ; Carb. : carbonates ; Sil. : silicates ; Sul. : sulfures



### 2.2.1.2 Applications industrielles

Actuellement, il existe de nombreuses autres applications au Mn, par exemple le chlorure de manganèse ( $\text{MnCl}_2$ ) qui sert d'additif alimentaire pour le bétail et d'engrais pour l'agriculture, mais aussi pour la préparation d'alliages durs et résistant à la corrosion (Barceloux, 1999). Le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) est couramment utilisé comme agent oxydant, dans le traitement de l'eau (Tobiason et al., 2016). Il est aussi appliqué comme désinfectant et conservateur sur les fruits et légumes ainsi que pour le nettoyage des métaux. Le dioxyde de Mn ( $\text{MnO}_2$ ) est utilisé dans la fabrication de verre, d'alliages manganésiens utilisés en métallurgie, mais aussi comme élément constituant des piles sèches, oxydant ou catalyseur d'oxydation et comme agent de coloration. De nos jours, environ 90% de la production mondiale de minerais de Mn est utilisée par l'industrie sidérurgique pour être transformée en éléments d'alliage pour la production d'acier, afin d'en améliorer les propriétés mécaniques, dont la solidité, la dureté, la rigidité et la résistance à l'usure (Postle et al., 2015).

### 2.2.1.3 Origine anthropique et occurrence dans les milieux aquatiques

Les principales sources anthropiques de Mn dans l'environnement sont issues des rejets d'eaux usées municipales, des boues d'épuration, des activités minières (poussières soulevées, traitement du minerai, lixiviation des rejets miniers), des émissions de l'industrie de ferro-alliages et, dans une moindre mesure, des émissions résultant de la combustion d'additifs présents dans certains carburants fossiles (Nadaska et al., 2012). Concernant son exploitation sous forme minérale, l'emprise de l'exploitation minière du Mn est souvent importante, ceci en raison de l'entendue des dépôts de minerais de Mn sédimentaires. Parmi les plus importants gisements terrestres de Mn actuellement exploités figurent le champ de Mn du sud du Kalahari (Afrique du Sud) et le district minier de Molango (Mexique), qui s'étendent sur des superficies de 400 km<sup>2</sup> et 2180 km<sup>2</sup>, respectivement (Cannon et al., 2017). L'extraction et le traitement du minerai sont d'ailleurs les principaux apports anthropiques de Mn dans les eaux de surface et souterraines (Cannon et al., 2017). À l'état naturel, la présence de Mn dans les milieux aquatiques est liée à la dissolution naturelle et à l'érosion du bassin hydrographique. Le Tableau 2.3 résume les concentrations moyennes de Mn observées dans les eaux douces naturelles. Les variations des concentrations en Mn dans les cours d'eau peuvent provenir des grands réservoirs et des lacs dont les concentrations

augmentent parfois durant les mois d'été en raison de la stratification thermique et des cycles biologiques (Brandhuber et al., 2013).

Tableau 2.3 : Concentration moyenne du manganèse dans les milieux aquatiques naturels

Milieu	Concentration moyenne	Références
Eau naturelle de surface	<1 à 130 µg/L	Pearson et Greenway (2005)
	<1 à 200 µg/L *	Barceloux (1999)
Grand fleuve	<10 µg/L	Davison (1993)
	0,4 à 113 µg/L	Gaillardet et al. (2003)
Sédiment en suspension	1,679 mg/kg	Viers et al. (2009)
Sédiment des grands fleuves	410 à 6700 mg/kg **	Howe et al. (2004)
Eau souterraine	<0,05 µg/L - 0,11 µg/L	Shand et Edmunds (2008)

\* Concentration moyenne reconnue par Santé Canada (2016)

\*\* Concentration moyenne reconnue par l'OMS (2004)

## 2.2.2 Comportement géochimique du manganèse en milieux aquatiques

### 2.2.2.1 Chimie et spéciation du manganèse en milieu aqueux

Dans son état élémentaire, le Mn est un métal de transition qui ne se rencontre pas sous forme libre dans l'environnement. Le Mn possède théoriquement 11 états d'oxydation, dont 7 pouvant se retrouver dans l'eau en milieu naturel (Pinsino et al., 2012). En chimie de l'eau et dans les milieux aquatiques, seulement 3 de ses états sont dominants (Davison, 1993) : i) le Mn(II) présent sous forme dissoute ; ii) le Mn(III) qui est en général un état de transition présent sous forme dissoute ou solide ; et iii) le Mn(IV) présent sous forme d'oxyde insoluble,  $MnO_x$ . La forme Mn(III) est stable uniquement dans des solutions fortement acides, les deux formes principales étant le Mn(II) et Mn(IV) dans des conditions de pH proche de la neutralité (Graham et al., 2012; Howe et al., 2004). En général, la forme et la mobilité du Mn dans l'eau est affectée par les paramètres suivants : le pH et le potentiel d'oxydoréduction (Eh) du milieu, la solubilité des minéraux porteurs de Mn augmentant lorsque le pH est inférieur à 7 et dans des conditions Eh faibles provoquant sa réduction

sous forme ionique Mn(II). À l'inverse à  $\text{pH} > 8$  et dans des conditions aérobies, le Mn précipite sous forme minérale insoluble (p. ex. oxyhydroxydes) (Figure 2.2). Cependant, certains éléments et/ou substances peuvent aussi se combiner au Mn pour former des composés (Brandhuber et al., 2013). Tandis que d'autres augmentent la solubilité des minéraux porteurs de Mn s'ils sont présents dans des concentrations suffisamment élevées, formant ainsi des complexes aqueux de Mn (ex.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , acide humique, etc.) (Morgan, 2000; Nadaska et al., 2012). En raison des potentiels de réduction élevés des états d'oxydation IV et III du Mn dans les systèmes aquatiques, le cycle géochimique du Mn est étroitement lié à celui du carbone, de l'oxygène, du fer, du soufre, de l'arsenic et d'autres éléments sensibles aux conditions d'oxydoréduction (Morgan, 2000).

### 2.2.2.2 Formes présentes dans les eaux douces naturelles

Dans le système hydrographique, la géochimie et les modifications des conditions d'oxydoréduction de l'eau influencent considérablement l'abondance et la forme du Mn présent dans les eaux, ainsi que le comportement de nombreux éléments dont les propriétés chimiques semblent associées au Mn (Gaillardet et al., 2003; Maynard, 2014). Les diagrammes Eh/pH montrent les champs de stabilité du métal, son état d'équilibre entre les formes dissoutes et les formes solides susceptible d'être rencontrées dans les eaux douces naturelles et le DM (Figure 2.2).

Au regard de ces deux diagrammes, la mobilité du Mn peut être résumée ainsi :

- i) À faible pH ( $< 5$ ), le Mn est hautement soluble.
- ii) À pH proche de la neutralité (5 à 8), le Mn demeure stable en solution uniquement dans des conditions réductrices fortes à modérément oxydantes, mais devient insolubles dans des conditions oxydantes (Davison, 1993; Maynard, 2014).
- iii) Pour des pH élevés ( $> 8$ ), le Mn devient insoluble et peut ainsi précipiter sous forme d'oxyhydroxydes. La forme d'oxyde la plus stable dans l'eau est la pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ), mais les états d'oxydation Mn(II) et Mn(IV) peuvent donner une grande variété d'oxyhydroxydes regroupés sous l'appellation  $\text{MnO}_x$ , avec  $1 < x < 2$  (Gounot, 1994).

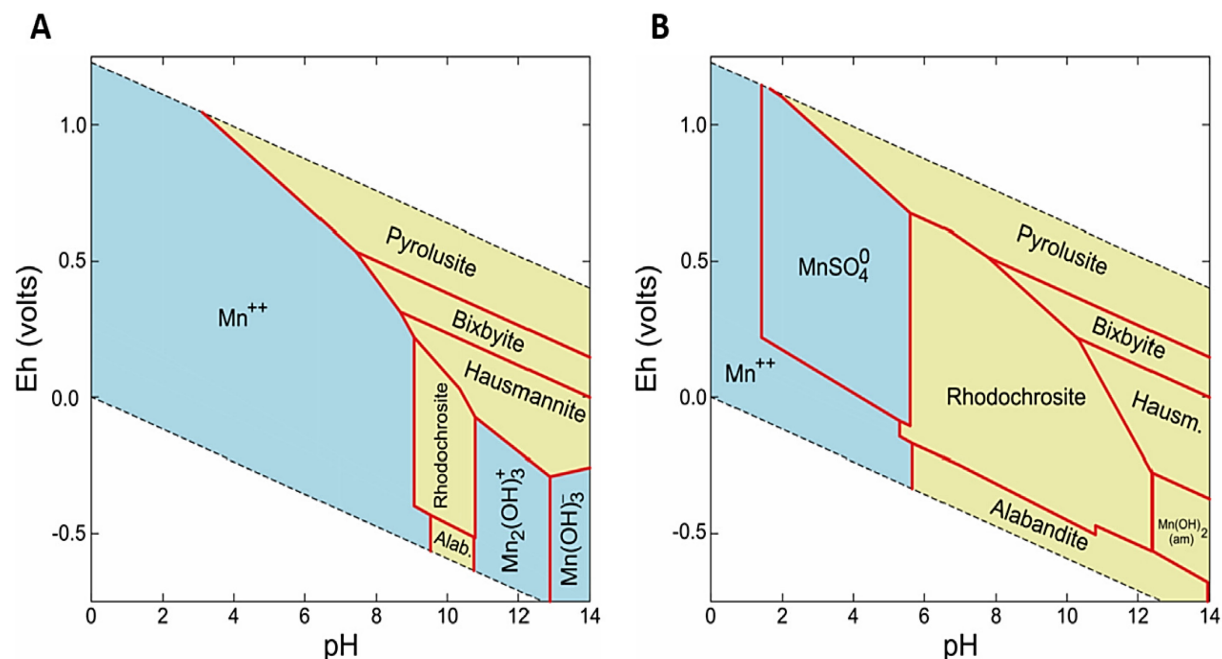


Figure 2.2 : Diagramme mosaïque Eh/pH des formes de Mn rencontrées dans les eaux douces naturelles (A) et dans le drainage minier (B) (tiré de Neculita et Rosa (2019)).

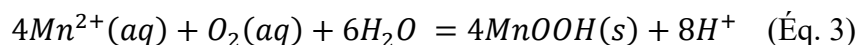
Les champs de stabilité sont indiqués pour une température de 25°C et pression de 1,013 bars. Pour le diagramme en Figure 2.2A, les activités du Mn, des espèces de carbone (initialement exprimées en  $\text{HCO}_3^-$ ) et des espèces de soufre (initialement exprimées en  $\text{SO}_4^{2-}$ ) sont  $10^{-6,208}$ ,  $10^{-3,097}$  et  $10^{-3,699}$ , respectivement. Pour le diagramme en Figure 2.2B; les activités de Mn, des espèces de carbone et des espèces de soufre sont respectivement de  $10^{-3,041}$ ,  $10^{-1,097}$  et  $10^{-1,699}$ .

Le large champ de stabilité du Mn dissous se présente essentiellement sous son état d'oxydation +2. En présence de suffisamment de carbonates et dans des conditions réductrices alcalines ( $\text{pH} > 8$ ), le Mn peut précipiter sous forme de minéraux carbonatés comme la rhodochrosite (Figure 2.2A). Toutefois, ces conditions sont rarement atteintes dans les eaux douces naturelles, ce qui explique pourquoi le Mn insoluble est davantage présent sous forme d'oxydes ( $\text{MnO}_x$ ) qui sont les formes minérales les plus stables, notamment dans les eaux bien aérées à pH proche de la neutralité (Brandhuber et al., 2013; Maynard, 2014).

Dans le DM, le Mn peut aussi précipiter sous forme de sulfure, par exemple l'alabandite (Figure 2.2B). Mais celui-ci, en plus d'être relativement soluble même à pH élevé ( $> 8$ ), ne se forme que dans des conditions exceptionnelles à savoir de faibles concentrations en métaux et des teneurs en sulfures dépassant 200 mg/L (Neculita et Rosa, 2019).

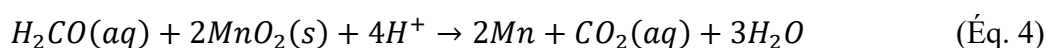
### 2.2.2.3 Processus d'oxydation-réduction du manganèse

L'oxydation du Mn(II) vers les états Mn(III) et Mn(IV) par l'oxygène dissous (OD) est l'un des principaux processus régissant le cycle du Mn en géochimie aqueuse (Morgan, 2005). Pourtant, si l'oxydation du Mn(II) en Mn(III) et Mn(IV) est thermodynamiquement favorable à pH neutre et lorsqu'il est exposé à des niveaux d'oxygène atmosphérique, la forme ionique Mn(II) est la phase la plus représentée, avec 95% des espèces de Mn en solution dans des conditions de pH compris entre 6 et 8 et dans un milieu réducteur à modérément oxygéné (Davison, 1993). Cependant, l'oxydation abiotique du Mn(II) en présence d'oxygène est  $10^6$  fois plus lente que celle de Fe(II) à pH 8 et à 25°C (Morgan, 2000), ralentissant considérablement sa cinétique d'oxydation (Neculita et al., 2011). En milieu aqueux, la mobilité et la cinétique d'oxydation du Mn dépendent de plusieurs processus impliquant la dissolution et la précipitation des phases minérales via l'oxydation-réduction de l'ion Mn. Les voies responsables de l'oxydation peuvent être de deux types. L'oxydation abiotique du Mn(II) se fait en présence d'oxygène et est catalysée en surface de solides inorganiques tels que les oxydes métalliques ou d'autres minéraux comme les silicates (Morgan, 2005; Wilson, 1980). Ce processus est depuis longtemps connu, les résultats d'une étude menée par Wilson (1980) ont révélé l'influence d'oxydes de fer tels que la goethite et l'hématite, mais également les oxydes de Mn sur le taux d'oxydation du Mn(II), la cinétique de réaction différant d'un solide à l'autre. Ce processus est aussi autocatalytique, c'est-à-dire que les minéraux résultant de l'oxydation du Mn sont impliqués dans l'accélération de la cinétique de réaction d'oxydation. La surface des solides augmente lors de l'oxydation du Mn(II) en présence d'oxygène puis de sa précipitation en oxyhydroxyde de Mn(III) décrit par l'Équation 3 (Morgan, 2005) :



Le Mn(II) dissous peut alors précipiter dans les sédiments ou s'accumuler à la surface d'oxyhydroxydes déjà existants. Cette adsorption en surface des ions  $Mn^{2+}$  sur des oxydes déjà formés crée un complexe Mn(II)-MnO<sub>2</sub>. L'augmentation du revêtement des solides issus augmente sa cinétique de réaction ainsi que sa capacité d'adsorption (Martin, 2005). Cependant, dans les milieux aquatiques naturels, l'oxydation biologique du Mn(II) reste majoritairement bien plus rapide en comparaison avec l'oxydation abiotique du Mn(II), même lorsqu'elles sont catalysées en

surface (Bargar et al., 2000; Tebo et al., 2004). L'oxydation biotique est réalisée par des micro-organismes, en particulier des bactéries connues pour catalyser l'oxydation du Mn(II) (Gounot, 1994; Tebo et al., 2004). Il a été démontré que ces micro-organismes peuvent accélérer la cinétique jusqu'à  $10^5$  fois comparativement à l'oxydation abiotique (Bargar et al., 2000), suggérant le rôle prédominant de la médiation biologique dans le cycle biogéochimique du Mn et comme source d'oxydes dans l'environnement (Borch et al., 2010; Post, 1999). Les processus de réduction entraînent la libération du Mn par une dissolution du Mn(II). Les états d'oxydation Mn(IV) et Mn(III) ayant un fort potentiel de réduction dans les systèmes aquatiques en présence des composés organiques et une variété de réducteurs inorganiques (sulfure,  $\text{Fe}^{2+}$ , As(III), Cr(III), etc.) (Morgan, 2000). Ce lien entre le Mn et le carbone peut être illustré par la réaction de réduction (cf. Équation 4) entraînant la libération du Mn (Morgan, 2000) :



Dans les systèmes naturels, certaines des espèces aqueuses et des phases minérales les plus importantes du Mn peuvent être résumées schématiquement par le « triangle de Mn » (Figure 2.3) où « L » correspond au ligand avec lequel le Mn forme des complexes en phase aqueuse.

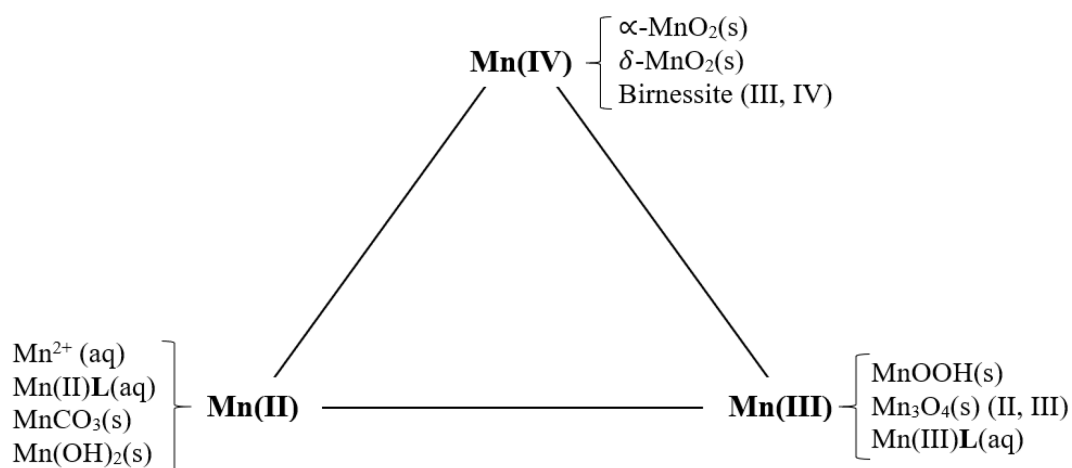


Figure 2.3 : Principales espèces de Mn dissoutes (aq) et minérales (s) présentes en milieu naturel en fonction des états d'oxydation (modifié d'après Morgan (2000))

#### 2.2.2.4 Comportement (bio)géochimique dans les eaux de surface et souterraines

Dans cette section, le comportement biogéochimique du Mn dans les eaux naturelles décrit est limité aux variations saisonnières typiques rencontrées dans les systèmes présents dans les régions boréales d'Amérique du Nord. Dans le cas du Québec, on parle essentiellement de climat subarctique (hivers longs et froids, étés courts et frais - avec des précipitations moyennes) et de climat continental humide (hivers plutôt longs et froids, étés chauds, humides et plutôt courts - avec des précipitations régulières et abondantes), ces derniers étant caractérisés par une saisonnalité marquée autant par la température que les précipitations.

##### 2.2.2.4.1 Lacs et réservoirs

Dans les lacs et les réservoirs, le Mn dissous et solide peut être présent dans des proportions pouvant fluctuer en raison des périodes de rotations saisonnières impliquant des changements de stratification dans les plans d'eau de surface, qui modifient les conditions d'oxydoréduction et donc la mobilité du Mn (Brandhuber et al., 2013; Tobiason et al., 2016). Les strates se formant peuvent être définies ainsi : l'épilimnion est la couche supérieure la plus chaude et souvent la mieux oxygénée, celle-ci étant en contact avec l'oxygène atmosphérique ; l'hypolimnion est la couche située au fond du lac et la plus froide où les conditions sont réductrices la majeure partie de l'année; le métalimnion (ou thermocline) est une zone de transition thermique rapide entre les deux couches précitées. Dans les lacs et réservoirs stratifiés, la partie hypolimnique où se trouvent les sédiments de fonds est en conditions réductrices (teneurs en OD quasi nulles), ce qui favorise la réduction microbienne des oxydes de Mn sous sa forme dissoute Mn(II) (Tobiason et al., 2016). Une diffusion du Mn(II) dissous des eaux de l'interface eau-sédiment vers les eaux sus-jacentes peut s'opérer si la colonne d'eau se retrouve dans des conditions suboxiques par dissolution réductrice des particules de MnOx en Mn<sup>2+</sup> (Graham et al., 2012). Cette réduction puis dissolution du Mn est d'ailleurs considérée comme étant la principale source de Mn dans les eaux hypolimniques et sédiments de fond saisonnièrement anoxiques. La remobilisation du Mn par dissolution réductrice des oxydes de l'interface eau-sédiments vers la colonne d'eau fait en sorte que seule une faible fraction du Mn est incorporée de manière permanente dans les sédiments, ce qui régule naturellement les teneurs en Mn aussi bien dissoutes que solides dans les lacs (Davison et al., 1982). Ce mouvement saisonnier de l'interface du cycle du Mn dans l'eau a été schématisé par Carlson et al. (1997) (Figure 2.4).

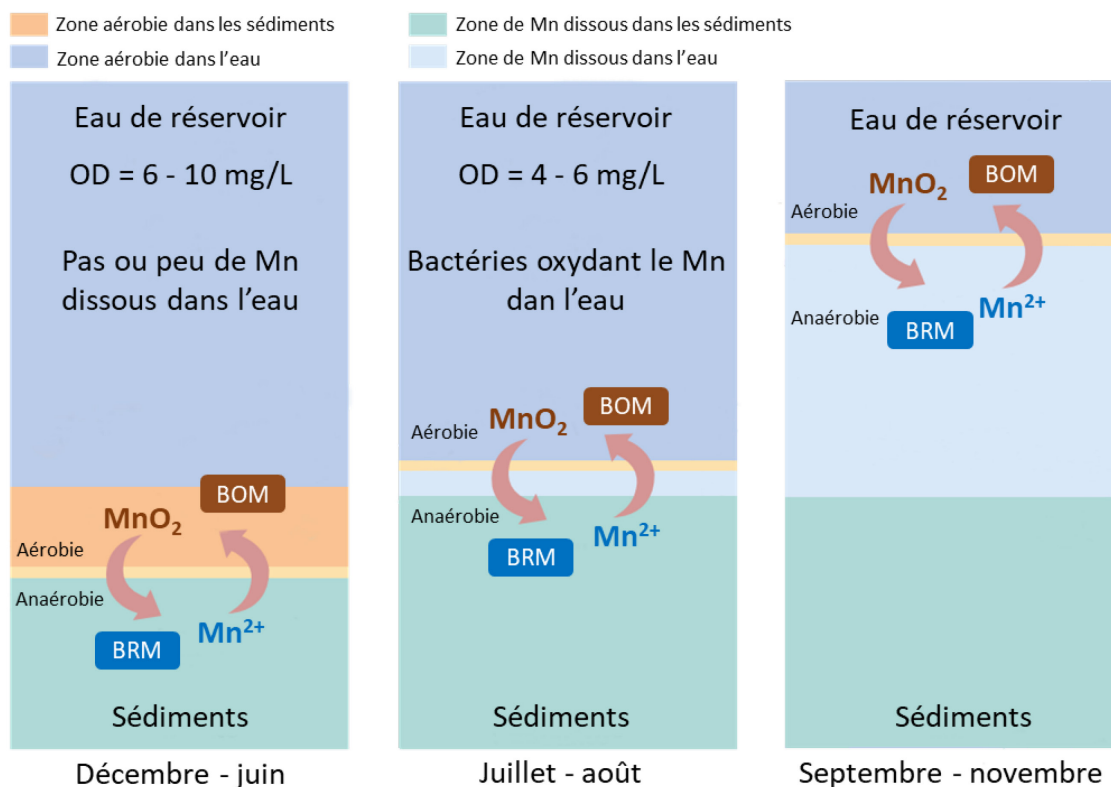


Figure 2.4 : Impact des variations saisonnières sur le cycle biogéochimique du Mn (traduit de Carlson et al. (1997)) avec BRM, bactéries réduisant le Mn et BOM bactéries oxydant le Mn

Ces variations jouent un rôle majeur dans le cycle géochimique, mais aussi biochimique du Mn en milieu naturel. Les changements saisonniers de la position de la limite d'oxydoréduction des sédiments étant l'une des causes principales de l'augmentation des concentrations en Mn dissous dans la colonne d'eau (Bryant et al., 2011; Graham et al., 2012). En période hivernale jusqu'à la fonte des neiges et avant le début de la stratification thermique, de décembre à juin, le réservoir est bien mélangé avec des concentrations uniformes d'OD dues à la fonte de la neige, au vent ou à des eaux plus froides en hiver (Carlson et al., 1997). Cette forte teneur en OD fait en sorte que le cycle redox du Mn se réalise uniquement au niveau ou en-dessous de l'interface eau-sédiment, ainsi le Mn soluble n'est pas libéré dans l'eau du réservoir (Carlson et al., 1997). En période estivale, lorsque le réservoir se stratifie de juillet à août, il s'agit de la période où l'activité métabolique bactérienne aérobie est la plus intense et consomme rapidement l'OD dans l'hypolimnion. Cet épuisement de l'OD va conduire à des conditions réductrices dans la partie hypolimnique. Ainsi, l'interface du cycle du Mn, et de l'activité bactérienne, va progressivement migrer dans la colonne d'eau à la recherche d'oxygène vers l'épilimnion en contact avec l'atmosphère (Brandhuber et al.,



2013). La teneur en  $Mn^{2+}$  dissous et particulaire augmente dans la colonne d'eau à mesure que la limite d'oxydoréduction, c'est-à-dire l'interface où a lieu le cycle du Mn qui fait intervenir des processus d'oxydation (générant du Mn particulaire) et réducteurs (générant du  $Mn^{2+}$  dissous) produits par les bactéries, se rapproche de la surface. Ces processus microbiologiques naturels d'oxydoréduction jouent un rôle prépondérant dans le cycle naturel du Mn notamment concernant le contrôle des formes retrouvées dans l'environnement. L'interface du cycle biologique du Mn et le rôle des bactéries (oxydantes ou réductrices) évoluant tout au long de l'année en fonction de la concentration en OD dans l'eau (Carlson et al., 1997). L'oxydation du Mn en forme insoluble Mn(III) et Mn(IV) est réalisée par des bactéries dans la zone aérobie (eau). Tandis que la réduction du Mn se produit dans la couche anoxique (sédiment) conduisant à la dissolution réductrice du Mn particulaire en forme dissoute  $Mn^{2+}$ , la limite oxique-anoxique est, quant à elle, située à l'interface eau-sédiment (Pinsino et al., 2012; Tebo et al., 2004). La dissolution réductrice de  $MnO_x$  dans les eaux anoxiques et les sédiments est le processus dominant en profondeur (Morgan, 2000). Le cycle du Mn comprend deux groupes de bactéries qui utilisent différentes formes de Mn pour répondre à leur besoin, à savoir : les bactéries oxydant le Mn (BOM) et les bactéries réduisant le Mn (BRM). Le cycle biologique redox du Mn ayant lieu à l'interface eau-sédiment est présenté de manière schématique dans la Figure 2.5.

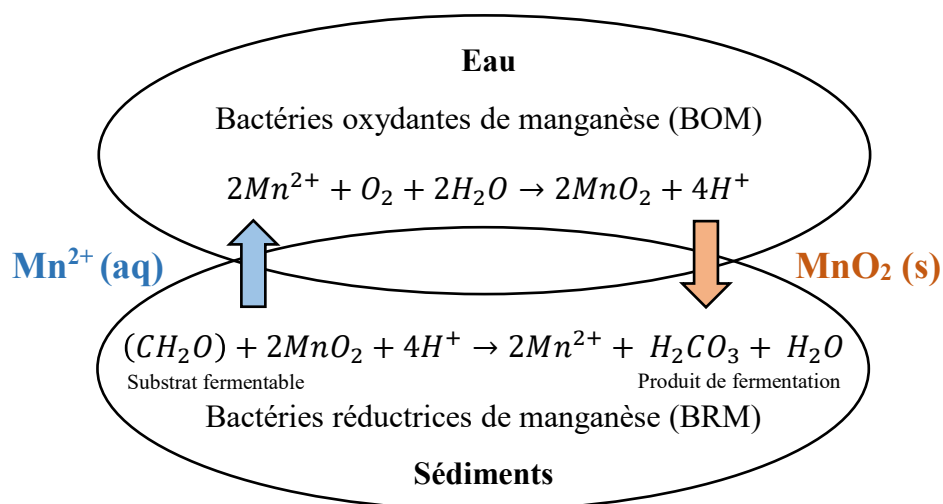


Figure 2.5 : Cycle biologique du manganèse à l'interface eau-sédiment (adapté de Pinsino et al. (2012) et de De Schamphelaire et al. (2007))

En milieu anoxique, c'est-à-dire dans la couche inférieure de l'interface eau-sédiment (eaux interstitielles), il y a réduction biologique du Mn particulaire par les BRM, lors de l'oxydation concomitante de la MO (De Schamphelaire et al., 2007), qui forment du  $\text{Mn}^{2+}$  dissous en continu. En même temps, sur la couche la plus exposée à l'oxygène de l'interface sédiment-eau où l'oxygène est davantage présent, il y a oxydation biologique du Mn en forme insoluble particulaire (ex.  $\text{MnO}_x$ ) qui oxyde continuellement le Mn dissous réduit par les BOM situés plus profonds, puis précipite sur les sédiments (Gounot, 1994). Ces mécanismes empêchent la migration du Mn dissous dans la colonne d'eau. Toutefois, dans le cas où le réservoir se stratifie, la concentration en OD dans l'eau interface sédiment va progressivement diminuer. Ainsi, les bactéries oxydantes, suivies des réducteurs, vont migrer des sédiments vers la colonne d'eau à la recherche d'oxygène, ce qui aura pour effet de déplacer la limite du cycle biologique du Mn vers la surface, libérant ainsi du Mn dissous dans la colonne d'eau. Lors de la déstratification, en automne, la colonne d'eau est réapprovisionnée en oxygène jusqu'à l'interface eau-sédiment où le processus de cycle du Mn redevient dominant. Durant la majeure partie de l'année, les eaux de surface ont de faibles teneurs en Mn particulaires, mais avec une augmentation importante en  $\text{Mn}^{2+}$  dissous au cours de l'automne (Carlson et al., 1997; Tebo et al., 2004). Ce dernier pris dans l'épilimnion oxique en période de gel est ensuite en partie transporté lors de la fonte vers les cours d'eau (Pontér et al., 1992). Une étude menée par Davison et al. (1982), réalisée à partir de pièges à sédiments répartis dans un bassin anoxique saisonnier sur le lac Esthwaite (Royaume-Uni), indique que le Mn atteignant les sédiments serait très réactif et donc rapidement réduit et rejeté dans les eaux sus-jacentes puis transportées hors du lac. Ceci suggère que la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Mn et les processus redox qui se produisent à l'interface eau-sédiment sont les mécanismes qui fournissent la majorité du Mn dissous dans les eaux de surface (Neculita et Rosa, 2019). Tandis que la diffusion du Mn(II) dissous dans les milieux aérobies (cours d'eau, rivières, fleuves) permet sa ré-oxydation et sa précipitation, ce qui maintient des concentrations faibles en Mn(II) dissous, soit entre 1 et 100  $\mu\text{g/L}$ , dans la colonne d'eau (Bryant et al., 1997; Graham et al., 2012). Les bactéries oxydantes le Mn (BOM) peuvent catalyser l'oxydation du Mn(II) par des processus directs ou indirects (Gounot, 1994). Dans les sédiments, la matière organique (MO) est oxydée pour les besoins de leur activité métabolique par des micro-organismes hétérotrophes. Lors de la catalyse directe, le Mn est oxydé chimiquement par les produits finaux de l'activité métabolique des micro-organismes comme les protéines ou les polysaccharides servant de source

d'énergie et/ou nécessaires à la formation de structures organiques (ex. capsule enveloppant certaines bactéries) (Tebo et al., 2004). Pour pouvoir réaliser cette oxydation, ces derniers ont besoin d'accepteurs finaux d'électrons adaptés et disponibles. En surface de l'interface eau-sédiment, l'OD est le premier accepteur d'électrons désigné pour la dégradation de la MO. C'est dans ce milieu aérobie que les BOM vont oxyder le Mn solide en Mn(II) dissous. Divers groupes bactériens participent à la précipitation des oxydes de Mn dans l'eau tels que *Pseudomonas putida*, mais aussi *Leptothrix*, *Siderocapsa*, *Siderocystis*, *Crenothrix*, *Metallogenium* et même certaines algues, levures et champignons (Brandhuber et al., 2013; Maynard, 2014). L'oxydation indirecte a lieu lorsque le Mn s'oxyde en conséquence de l'activité biologique (Brandhuber et al., 2013). Dans ce cas, le Mn ne contribue pas à l'activité biologique et ne fournit pas d'énergie aux micro-organismes, par conséquent ces derniers créent des conditions environnementales localisées (ex. modifications Eh/pH) ou permettent la formation de sous-produits qui entraînent l'oxydation du Mn (Brandhuber et al., 2013; Tebo et al., 2004). Les oxydes de Mn(III, IV) issus des processus bactériens sont omniprésents dans les eaux naturelles, ceux-ci se présentent sous forme de grains et d'enrobages, dont la structure minéralogique est quasi amorphe. Cet agencement faiblement cristallin leur confère d'importantes surfaces actives, et donc des capacités d'adsorption élevées pour les ions métalliques et oxydent de nombreux contaminants organiques (ex. hydrocarbures aromatiques) et inorganiques toxiques (métaux et métalloïdes) (Bargar et al., 2005; Borch et al., 2010; Post, 1999; Saratovsky et al., 2006).

Les bactéries réduisant le Mn (BRM) agissent lorsque la teneur en OD est épuisée, ceux-ci se tournent vers d'autres accepteurs d'électrons pouvant être réduits, en priorité le composé ayant le potentiel d'oxydoréduction le plus élevé (ex. le Mn sous sa forme solide oxydée), celui-ci fournissant à la biomasse microbienne la plus grande quantité d'énergie libre (De Schamphelaire et al., 2007). La réduction des oxydes de Mn dans l'environnement résulte souvent d'une baisse de pH et du POR dû au métabolisme bactérien (Gounot, 1994). Il existe de nombreux organismes réduisant le Mn dans la nature, ces dernières pouvant être des bactéries, des champignons hautement aérobies (oxydant et/ou réducteur en fonction de leurs besoins) ou des bactéries strictement anaérobies (réductrices). Des études menées par Nealson et Myers (1992) ont d'ailleurs permis d'isoler plus de 200 souches de réducteurs de Mn.

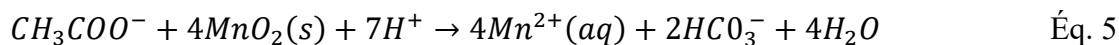
#### 2.2.2.4.2 Cours d'eau et rivières

Dans les cours d'eau et rivières, le Mn proviendrait essentiellement de la dissolution naturelle des minéraux issus de l'érosion du bassin versant produisant des SES, mais également de l'afflux d'espèces solubles de Mn(II) réduit lessivées à partir de sols et d'eaux souterraines anoxiques (Davison, 1993). Enfin, les variations saisonnières qui provoquent parfois de fortes hausses de concentrations en Mn dissous issus essentiellement des eaux lacustres riches en Mn déversées lors de la fonte des glaces sont aussi une source non négligeable (Gaillardet et al., 2003). Le comportement chimique du Mn est régulé dans les cours d'eau par la présence de suffisamment d'oxygène pour provoquer l'oxydation (lente) et la précipitation des phases d'oxyhydroxydes de Mn dans les SES (Brandhuber et al., 2013; Gaillardet et al., 2003). L'étude de la phase dissoute du Mn sur la rivière Kalix (Suède) par Pontér et al. (1992) a démontré qu'à la suite de la fonte des neiges (environ à la mi-mai), la concentration en Mn dissous dans la rivière avait décuplée comparativement à la concentration initiale mesurée durant l'hiver (janvier-avril). Cette augmentation a été attribuée aux grandes concentrations en Mn dissous accumulées dans l'hypolimnion des lacs associés, au cours de la période recouverte de glace. Toutefois, la variabilité des concentrations du Mn observée dans les rivières, de même qu'un certain nombre d'éléments dont les propriétés chimiques semblent associées, suggèrent que d'autres facteurs tributaires des fluctuations saisonnières autres que le relargage en période de dégel influent sur cette variabilité (Gaillardet et al., 2003). En effet, comme mis en évidence précédemment, plusieurs facteurs physicochimiques contrôlent l'oxydation chimique du Mn et sa réduction telle que le pH et l'Eh. Le cycle biologique est, quant à lui, médié par des facteurs et paramètres agissant sur la physiologie et l'activité bactérienne à savoir : l'apport en MO et en nutriments, la disponibilité de l'OD, la présence d'oxydes de Mn (Gounot, 1994). Ces facteurs déterminent les formes (particulaire et dissoute) et les teneurs de Mn observées dans les lacs et donc dans les cours d'eau associés. Dans leur étude, Pontér et al. (1992) ont d'ailleurs démontré que la diminution rapide du Mn dissous et l'augmentation du Mn en suspension en juin dans la rivière Kalix étaient en corrélation dans le temps avec une augmentation de la température et du pH. Ceci laissant penser que la température provoque une augmentation de l'activité bactérienne et donc augmente le taux d'oxydation du Mn et sa précipitation dans la rivière, des pH élevés étant également favorables à la formation de  $MnO_x$  (Figure 2.2). Ce phénomène a été confirmé par Shiller (1997) lors d'une étude sur la variabilité saisonnière des oligo-éléments dissous effectués sur le fleuve Mississippi. Au cours de cette même

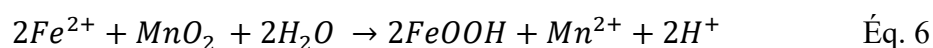
étude, menée sur 27 mois, Shiller (1997) a constaté que les particules en suspension pourraient avoir un rôle prépondérant dans la variabilité saisonnière des concentrations en éléments traces dissous dans les cours d'eau et les rivières, en raison des capacités élevées d'adsorption des oxydes de Mn et de Fe envers d'autres cations métalliques. La solubilisation du Fe et du Mn dans des conditions réductrices provoquerait l'augmentation de leur concentration dans la phase dissoute, ainsi que celle d'autres éléments (ex. Zn, Pb) préalablement adsorbés par ces oxydes. Dans les rivières, la remobilisation des éléments traces peut se produire dans les sédiments du lit de la rivière (Brandhuber et al., 2013).

#### *2.2.2.4.3 Présence et mobilité dans les eaux souterraines*

Dans les eaux souterraines, la concentration et la forme du Mn sont influencées par la composition géochimique de la matrice de l'aquifère et du sol sus-jacent, les caractéristiques physicochimiques de l'eau (pH, Eh) et par l'activité des micro-organismes. Le Mn étant issu : i) de la dissolution des minéraux porteurs de Mn lors du processus d'altération des roches (Dashtban Kenari et Barbeau, 2014; Gounot, 1994) ; ii) des solutions du sol, c'est-à-dire, l'eau chargée d'ions qui circule dans les espaces libres ou dans les pores du sol (Hem, 1985), les teneurs en Mn migrant vers l'aquifère étant dépendant de la composition géochimique du sol qui peut être influencée par des facteurs anthropiques (ex. dépôt atmosphérique et solide minier). La forme du Mn y est essentiellement dirigée par les réactions d'oxydoréduction. Cependant, contrairement aux eaux de surface souvent bien aérées et peu profondes, dans les aquifères les conditions redox sont généralement réductrices (Nadaska et al., 2012). Le Mn étant soluble en conditions réductrices, il est essentiellement rencontré sous forme Mn(II) dans les eaux souterraines. Il peut également y avoir oxydation du Mn dans les eaux souterraines par des mécanismes indirects et directs (Brandhuber et al., 2013). Des micro-organismes peuvent être présents dans ces milieux à condition de disposer de suffisamment d'eau, d'espace dans les pores et de nutriments pour entrer en interaction avec les phases solides et induire des réactions d'oxydoréduction spécifiques en fonction de leurs besoins métaboliques (Nadaska et al., 2012). Les micro-organismes réducteurs en conditions anaérobies sont stimulés par la présence de MO dans les sédiments ou dans les aquifères et entraînent une dissolution réductrice des  $MnO_x$ , où le Mn(III,IV) en phase solide est réduit en Mn(II) soluble, comme indiqué dans l'Équation 5 (Loomer et al., 2011):



Le Mn réduit va ainsi migrer soit dans les eaux sus-jacentes (Figure 2.4) de l'interface eau-sédiment soit dans la partie aval de l'aquifère (Maynard, 2014). Dans le cas de cette diffusion du Mn soluble dans l'aquifère, si les sédiments souterrains ont une granulométrie grossière, et en présence d'oxygène, le Mn(II) pourra être ré-oxydé par les bactéries oligotrophes fixées aux sédiments de l'aquifère (Gounot, 1994; Shand et Edmunds, 2008). Si l'aquifère est confiné et que la teneur en oxygène est insuffisante, le  $Mn^{2+}$  va demeurer soluble et continuer sa migration et parfois atteindre des concentrations dissoutes élevées. Les micro-organismes réducteurs du Mn présents en milieu anoxique souterrain seraient capables de catalyser la dissolution des oxydes de Mn. Ceci contribuerait à l'augmentation des concentrations et de la diffusion de Mn dissous et d'autres métaux traces présents dans les eaux souterraines (Cannon et al., 2017) pouvant se retrouver dans les eaux de captage. Dans les sédiments, les oxydes de Mn peuvent être réduits en présence de  $Fe^{2+}$ , ces deux éléments étant souvent associés dans le milieu naturel (Horowitz, 1985; Martin, 2005). Cependant, leur comportements géochimiques ne sont pas les mêmes en fonction des conditions pH/Eh du milieu, par exemple les états d'oxydation Mn(III) et Mn(IV) sont plus stable lorsque le potentiel d'oxydoréduction est élevé. Cette réduction du Mn(IV) par Fe(II), a lieu rapidement à pH 7 avec les oxydes de Mn généralement présents dans les sédiments aquatiques (Lovley, 1991). Les oxydes de Mn peuvent ainsi subir une dissolution réductrice dans les sédiments, où le Mn solide est réduit en Mn(II) soluble, comme indiqué dans l'Équation 6 (Postma et Appelo, 2000) :



La présence de fortes concentrations en  $Fe^{2+}$  dans les eaux souterraines entrera en interaction avec les oxydes de Mn présents dans l'aquifère (dépendamment de sa géologie). Ainsi, les réactions potentielles entre les deux espèces mèneront à une réduction en  $Mn^{2+}$ , augmentant les concentrations dissoutes dans les eaux souterraines, le Mn pouvant être ré-oxydé en fonction des conditions du milieu (Postma et Appelo, 2000). En résumé, la Figure 2.6 présente schématiquement les différents processus d'oxydoréduction qui influencent la mobilité du Mn dans le milieu naturel.

#### 2.2.2.4.4 *Le manganèse issu du drainage minier : impact*

Le Mn fait partie des composants métalliques les plus communs retrouvés dans le DM, et est fréquemment présent à des concentrations plus ou moins élevées dans les eaux drainant les rejets des mines de charbon et de métaux (Gazea et al., 1996; Hallberg et Johnson, 2005). Sa présence est issue de l'altération des minéraux contenant du Mn, comme la pyrolusite, la rhodochrosite, la rhodonite et l'hausmannite (Neculita et al., 2011). Le large champ de stabilité de sa forme dissoute  $Mn^{2+}$  aussi bien en milieu acide (ex. DMA) que dans des conditions de pH et d'Eh typiques des eaux de surface lui confèrent une grande mobilité dans les effluents miniers. Dans les zones où le réseau hydrographique recueille des effluents provenant de l'exploitation minière, le Mn peut atteindre des concentrations élevées et variables selon les changements de débit du cours d'eau et les variations saisonnières (Brandhuber et al., 2013). Le problème étant que le Mn dissous peut être transporté sur de longues distances en aval de la source de pollution, à l'inverse du  $Fe^{2+}$ , qui lui précipite rapidement en hydroxyde ferrique au fur et à mesure que l'eau est neutralisée (Hem, 1985). Les cours d'eau impactés par un DMA sont généralement susceptibles d'avoir des concentrations en Mn qui excèdent 1 mg/L (Hem, 1985). Toutefois, les concentrations en Mn sont très variables, celles-ci peuvent être de plusieurs ordres de grandeur au-dessus du fond naturel présent dans l'environnement. Le Tableau 2.4 présente plusieurs exemples de teneurs observées dans différents sites miniers abandonnés.

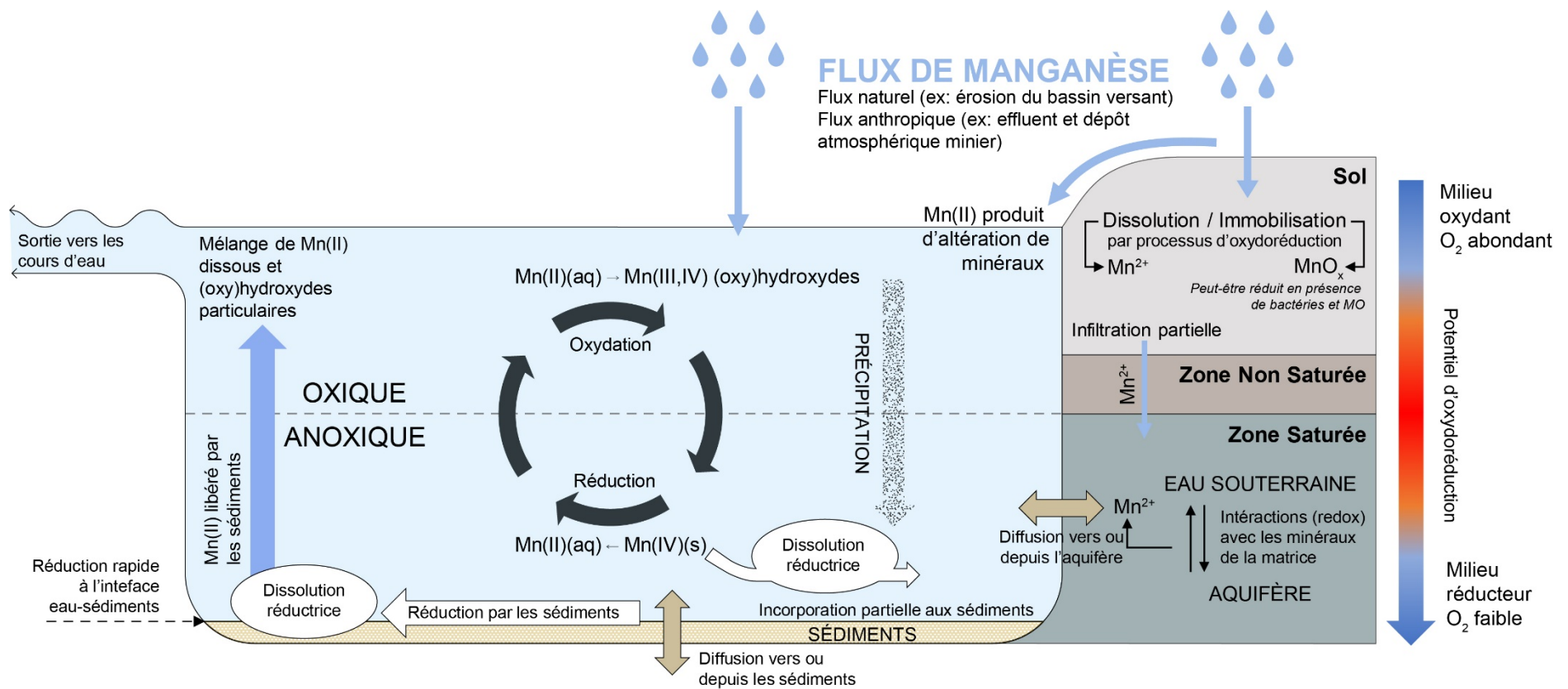


Figure 2.6 : Schéma conceptuel des processus d'oxydoréduction influencent la mobilité et l'occurrence du Mn dans les milieux naturels (adapté de Davison (1993))



Tableau 2.4 : Exemple de concentrations en Mn relevées dans les eaux de drainage minier provenant de différents sites

Site minier	Type de gisement	Mn (mg/L)	Références
Mine Richmond, Iron Mountain, Californie, É-U.	Gisements de sulfures massifs	17 - 119	Nordstrom et Alpers (1999)
Cambria G, Pennsylvanie, É-U.		129	Rose et al. (2003)
Site minier abandonné, Pennsylvanie, É-U.		20 - 150	Tan et al. (2010)
The Shilbottle passive treatment system, Northumberland, R-U.	Ancienne mine de charbon	> 165	Caraballo et al. (2010)
Reevesdale Mine South Dip Tunnel, Pennsylvanie, É-U.		0, 6 - 1,1	Cravotta (2008)
Aldermac, Québec, Canada	Gisement de Cu-Zn-Ag-Au, le socle rocheux est une formation métamorphique du précambrien	30 - 352	Bernier (2005)
Lorraine, Québec, Canada	Roches volcaniques mafiques (chalcopryrite, pentlandite, pyrrhotite et pyrite)	9,2 - 18,3	Ethier (2018)

Il est à noter que les anciens sites miniers Aldermac et Lorraine se situent dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, dont le socle rocheux précambrien est essentiellement composé de roches archéennes similaires à celles rencontrées sur la zone d'étude présentée en Figure 5.1.

Les effluents miniers rejetés contenant du Mn dans les eaux de surfaces naturelles peuvent aussi avoir des impacts géochimiques directs et indirects, occasionnant des changements de forme du Mn. Ceux-ci sont présentés, schématiquement à la Figure 2.7 adaptée de Neculita et Rosa (2019), à travers les 3 voies A, B et C.

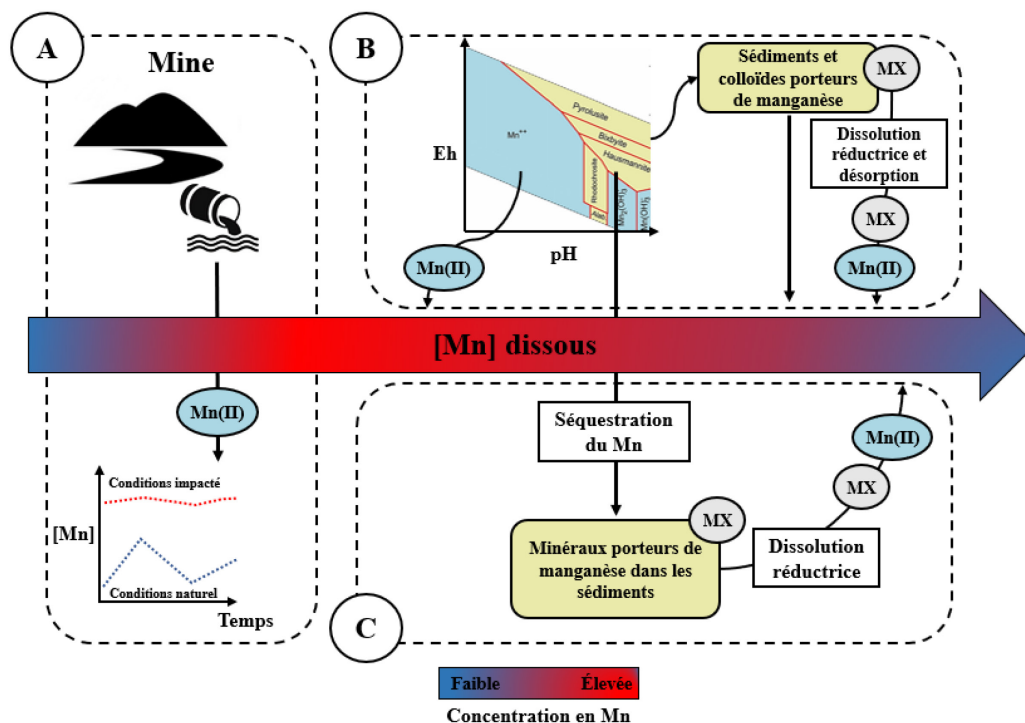


Figure 2.7 : Représentation du devenir du Mn dans les eaux douces impactées (adapté de Neculita et Rosa (2019))

### Impacts géochimiques directs :

- Voie A : L'effluent contaminé déversé dans les eaux douces de surface occasionnera, en fonction des concentrations présentes dans le DM et du rapport de mélange, une augmentation du Mn(II) dissous dans le milieu récepteur.
- Voie B : Le Mn rejeté est en partie intégré au cycle naturel du Mn. Précisément, dans les conditions de pH/Eh typiques des eaux de surface naturelle (pH~7 et eau bien aérée), une partie restera dissoute. Tandis qu'à l'interface eau-sédiment, le Mn pourrait subir une oxydation chimique ou biologique vers une forme minérale solide qui précipitera. Une séquestration du Mn dans les colloïdes, les MES et les sédiments benthiques notamment par des oxyhydroxydes déjà existants pourrait également avoir lieu (Figure 2.7B et C).

### Impacts géochimiques indirects :

- Un apport anthropique important de Mn pourrait avoir un impact sur la qualité des eaux naturelles par un contrôle indirect des oligo-éléments tels que l'As, le Cd, le Mo, le Pb et le Sb (identifiés MX en Figure 2.7B et C). Ces éléments possédant une affinité pour les

oxyhydroxydes porteurs de Mn qui peuvent jouer le rôle de « piègeurs » en raison de leur grande surface d'adsorption (Bargar et al., 2000; Drahota et al., 2014; Post, 1999).

- Dans des conditions anaérobies et à des pH plus faibles, une dissolution réductrice des oxyhydroxydes porteurs de Mn pourrait s'opérer (figure 2.7B et C). Ce qui, en plus de relarguer du Mn (II) dissous, favoriserait aussi la libération d'oligo-éléments adsorbés (Neculita et Rosa, 2019).

Ces variations du cycle dynamique du Mn dans des cours d'eau impactés par du DMA ainsi que sur sa spéciation ont déjà été constatés. Une étude menée par Cherry et al. (2001) sur le bassin versant du ruisseau Ely (Virginie, États-Unis) a mis en évidence une diminution du Mn présent dans les sédiments sur les stations impactées par un DMA avec un pH autour de 3. À des pH proches de la neutralité, les teneurs en Mn dans les sédiments dépassaient les 400 mg/kg sur les stations les plus en aval du rejet. Cependant, à des pH < 3, les teneurs en Mn n'étaient plus que de 8 mg/kg, suggérant que le Mn se trouvait dans des conditions favorables à sa dissolution influencée par le DMA. Un phénomène similaire a été observé par Filipek et al. (1987) dans un ruisseau californien drainant des roches ignées. Les eaux recevant du DMA possédaient de fortes concentrations en Mn dissous (250 à 4400 µg/L), lorsque le pH devenait inférieur à 3. À l'inverse pour des pH supérieurs à 5 les concentrations en Mn dissous mesurés étaient le plus souvent proches de 10 µg/L. L'étude de Filipek et al. (1987) en conclut qu'aux sites d'acidification, le Mn semble demeurer sous forme dissoute ou être libéré des sédiments.

Fonction biologique du manganèse et écotoxicologie

#### **2.2.2.5 Fonction dans les systèmes biologiques**

Le Mn est un élément essentiel pour le bon fonctionnement et le développement normal des organismes vivants, qu'il s'agisse de la faune ou de la flore. Il sert d'ailleurs de micronutriment en agriculture pour la croissance des végétaux et l'alimentation des animaux d'élevage (Howe et al., 2004). Chez les mammifères, le Mn participe à environ 20 fonctions biologiques dans les enzymes et les protéines (Nadaska et al., 2012; Pearson et Greenway, 2005). En jouant un rôle essentiel dans de nombreuses fonctions régulatrices métaboliques et non métaboliques tels que : i) la minéralisation et la croissance osseuse ; ii) la formation de tissu conjonctif (tissus biologiques liant les différents types de tissus et d'organes du corps) ; iii) le métabolisme énergétique ; iv) l'activation enzymatique ; v) le bon fonctionnement de l'activité immunologique ainsi que du système nerveux ; vi) la régulation des hormones de reproduction ; vii) la défense cellulaire ; ix) le

métabolisme des acides aminés, des lipides, des protéines et des glucides ; x) la prévention de la coagulation sanguine et bien d'autres fonctions encore (Pearson et Greenway, 2005; Pinsino et al., 2012). Chez les êtres humains, la carence en Mn est assez rare, celui-ci étant présent dans de nombreux aliments couramment consommés (ex. légumes verts, céréales, légumineuses, fruits à coques) (Barceloux, 1999; Misselwitz et al., 1995; Nadaska et al., 2012). Plusieurs études ont cependant démontré que les animaux soumis à des régimes déficients en Mn présentent une croissance altérée, des anomalies du squelette, de l'ostéoporose, des déficits de la reproduction, une ataxie chez les nouveau-nés, c'est-à-dire des troubles de la coordination des mouvements d'origine neurologique, de l'épilepsie, des difficultés de cicatrisation des plaies ainsi que des anomalies du métabolisme des lipides et des glucides (Nadaska et al., 2012; USEPA, 2004). Le corps humain contient en moyenne 12 à 20 mg de Mn, dont 5 à 8 mg sont renouvelés quotidiennement (Barceloux, 1999; Misselwitz et al., 1995). Seul le Mn divalent est absorbé par l'homme, et les principales voies de stockage du Mn sont les os et le foie, qui par la suite est l'organe qui réalise son excrétion (Misselwitz et al., 1995). Le Mn est également un nutriment essentiel au bon fonctionnement des végétaux, un déficit prolongé affecte fortement l'appareil photosynthétique de la plante. Les symptômes se traduisent par le développement de nécrose sur les feuilles, qui se présente sous la forme de taches brunes entre les veines (Schmidt et al., 2016). De nombreux métaux interviennent en tant que co-facteur et catalyseur du processus photosynthétique, notamment le transport d'électrons. Dans le cas du Mn, le stress oxydatif occasionné va provoquer chez la plante une utilisation réduite de l'eau et une fonctionnalité moins importante des racines. Cette diminution de ces fonctionnalités va entraîner une utilisation sous-optimale du phosphore qui ne sera plus aussi bien fixé, ce qui peut entraîner une pollution des sols et de l'eau à long terme (Schmidt et al., 2016). Concernant certains micro-organismes, en particulier les bactéries hétérotrophes qui utilisent le Mn pour les besoins de leur activité métabolique, la fonction physiologique de l'oxydation de Mn(II) demeure encore méconnue. Il a été démontré que l'oxydation microbienne du Mn(II) pourrait vraisemblablement avoir plusieurs fonctions biologiques telles que la protection contre les métaux lourds toxiques, la toxicité de l'oxygène envers certaines bactéries anaérobies, la lumière UV, la prédation ou les virus, pour permettre la décomposition de MO complexe en substrats plus facilement assimilables ou le piégeage des oligo-éléments de micronutriments en surface de MnO<sub>x</sub> fraîchement oxydé (Emerson et al., 1989; Tebo et al., 2004).

### 2.2.2.6 Impacts sur la santé humaine et écotoxicologie

#### 2.2.2.6.1 Effets sur la santé humaine

Chez l'humain, les effets du Mn sur la santé, dus à une surexposition chronique, dépendent de la voie d'exposition (ex. inhalation, ingestion), de la forme chimique, de l'âge auquel un individu est exposé ainsi que de son statut nutritionnel (USEPA, 2004). Le tractus gastro-intestinal est la principale voie d'absorption du Mn, bien que celle-ci puisse se réaliser également par les poumons (Takeda, 2003). Cette dernière voie étant essentiellement due à la surexposition professionnelle (ex. soudeur, mineur) (Nadaska et al., 2012). Concernant la voie gastro-intestinale, des études réalisées sur l'équilibre en Mn indique que le taux d'absorption y est faible et que l'excrétion biliaire est sa principale voie d'élimination, limitant la toxicité du Mn par voie orale (Barceloux, 1999; Crossgrove et Zheng, 2004). Toutefois, une partie du Mn ingéré est transporté vers le foie, après son absorption par l'intestin, ce Mn hépatique est ensuite transmis au cerveau (Takeda, 2003). Plusieurs études ont démontré que le cerveau est l'organe le plus affecté par une intoxication au Mn, celui-ci ayant la particularité de le retenir et de le concentrer plus longtemps que les autres tissus (Barceloux, 1999). Cette accumulation est accentuée, si un individu souffre de lésions ou de dommages hépatiques pouvant retarder ou diminuer l'élimination du Mn et ainsi, augmenter sa concentration dans le plasma (Crossgrove et Zheng, 2004). Dans le cas d'une surexposition chronique, le Mn peut générer des effets neurotoxiques en raison de son accumulation dans les tissus cérébraux entraînant un désordre progressif. Ces effets neurotoxiques du Mn peuvent être classés en trois catégories : i) les troubles comportementaux (altération des réflexes, de l'activité motrice, de l'apprentissage, de la mémoire ou des sens) ; ii) les troubles structuraux (neuro-inflammation, altérations neuro-structurales) ; iii) les troubles neurochimiques (altération des systèmes de neurotransmetteurs) (Health Canada, 2016). Les effets étant permanents avec peu voire aucune option de traitement pour certaines pathologies (Barceloux, 1999; Crossgrove et Zheng, 2004). Bien que cette neurotoxicité soit mal comprise, il a été suggéré que celle-ci pourrait être associée à son interaction avec d'autres oligo-éléments essentiels, notamment le fer, le zinc et l'aluminium (Crossgrove et Zheng, 2004). Le manganisme est l'une des maladies du système nerveux central provoqué par une exposition chronique au Mn. Décrite pour la première fois au XIX<sup>ème</sup> siècle, les signes cliniques se rapprochent d'un syndrome proche de la maladie de Parkinson (Barceloux, 1999). Par ailleurs, chez l'homme, de nombreuses études rapportées par

Ljung et Vahter (2007) suggèrent que les nourrissons et les jeunes enfants sont davantage sensibles aux effets neurotoxiques du Mn que les individus plus âgés. Une étude a été réalisée au Québec (Canada) portant sur 46 enfants âgés de 6 à 15 ans par Bouchard et al. (2006) exposés à des concentrations moyennes de Mn de 610 µg/L et de 160 µg/L, respectivement issus de deux puits utilisés pour l'adduction en eau potable. Les résultats suggèrent que les enfants exposés à une plus grande concentration de Mn dans l'eau étaient sujets à des troubles intellectuels et du comportement, se traduisant notamment par des comportements hyperactifs. Une étude transversale similaire avait auparavant été réalisée par Wasserman et al. (2005) sur 142 enfants âgés de 10 ans au Bangladesh. Ces derniers consommant régulièrement de l'eau de puits dont les concentrations moyennes en Mn et As étaient de 793 µg/L et 3 µg /L, respectivement. L'étude conclut que le faible niveau d'As mesuré par l'eau, l'urine et les concentrations sanguines était négligeable et n'avait aucun effet sur les fonctions intellectuelles. En revanche, la présence de ces fortes teneurs en Mn dans l'eau a été associée à une baisse des résultats des tests cognitifs utilisés. Ces tests étant les mêmes que ceux utilisés par Bouchard et al. (2006). Ces résultats corroborent l'hypothèse selon laquelle les nourrissons et les enfants absorbent le Mn en plus grandes quantités dans leur organisme (Bouchard et al., 2006; Ljung et Vahter, 2007; Wasserman et al., 2005). L'une des explications à cet excès avancée par Ljung et Vahter (2007) serait qu'à la suite de son ingestion, cet élément essentiel dans le corps humain nécessite un contrôle homéostatique bien précis. En effet, comme évoqué précédemment, seule une faible quantité du Mn ingéré, nécessaire aux fonctions biologiques, est absorbée par le tractus gastro-intestinal, l'excédent est, quant à lui, soit non-adsorbé ou enlevé du sang par le foie. Or, pour un organisme jeune, les mécanismes homéostatiques ne sont probablement pas encore arrivés à maturité, ce qui peut expliquer l'absorption plus élevée du Mn par rapport à un adulte. La rétention du Mn serait également plus élevée chez les nourrissons et les enfants que chez les adultes, certains tissus ayant une forte affinité pour le Mn, des études démontrent que les cheveux et le sang possèdent des concentrations de Mn décroissantes avec l'âge (Bouchard et al., 2006; Ljung et Vahter, 2007).

Si les effets de la surexposition chronique du Mn par voie orale et ses conséquences sur le cerveau et le système nerveux central ont été largement étudiés, d'autres effets toxiques ont été constatés notamment au niveau des poumons, du cœur, du foie ainsi qu'une baisse de la fertilité et une augmentation des anomalies fœtales (Barceloux, 1999; Crossgrove et Zheng, 2004).

#### 2.2.2.6.2 *Organismes aquatiques*

La principale voie d'absorption du Mn chez les animaux est le tube digestif, le Mn y ayant été trouvé dans les états d'oxydations II, III et IV (Takeda, 2003). Les processus contrôlant l'absorption, la rétention et l'excrétion cellulaires du Mn y sont gérés de façon équilibrée par des mécanismes homéostatiques complexes, qui peuvent être altérés lorsque le taux de métal biodisponible devient trop élevé (Pinsino et al., 2012). Plusieurs études réalisées sur des animaux ont démontré que le système nerveux central est également la principale cible de toxicité par ingestion, suivi par l'appareil reproducteur (Health Canada, 2016). Pour des expositions chroniques, des effets neurocomportementaux et divers effets sensoriels ont notamment été observés chez les jeunes animaux. Par ailleurs, une exposition élevée à de fortes doses affecterait la réplication de l'ADN et provoquerait des mutations dans les micro-organismes et les cellules des mammifères, ainsi que la fertilité chez les mammifères de par sa toxicité pour l'embryon et le fœtus (Nadaska et al., 2012). Les cours d'eau douce, les rivières et les lacs sont les milieux les plus sensibles à de fortes concentrations en Mn. Des tests de laboratoire ainsi que des observations sur le terrain révèlent que des concentrations dissoutes d'environ 1 mg/L peuvent avoir des effets toxiques sur les organismes vivants (Howe et al., 2004). Le Mn présent dans l'eau peut être bioconcentré de manière significative par le biote aux niveaux trophiques inférieurs, ce qui facilite son adsorption et sa bioaccumulation par les invertébrés aquatiques et les poissons (Williams et al., 2012; Howe et al., 2004). Dans l'un de ses documents concis d'évaluation des produits chimiques, datant de 2004, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a recensé de nombreux tests de toxicité en présence de Mn ionique réalisé sur divers organismes du biote aquatique, tels que les microalgues (ex. diatomée), les protozoaires, les invertébrés (ex. vers, daphnies, crustacés), les poissons et les amphibiens (Howe et al., 2004). Dans de nombreux cas, ces tests de toxicité ont rapporté des effets néfastes tels que l'inhibition de la croissance, la réduction du volume cellulaire total, l'inhibition du taux de prolifération, le développement de larves anormal, et une mortalité embryonnaire significative (Howe et al., 2004). À titre d'exemple, des tests de toxicité ont été réalisés par Rousch et Sommerfeld (1999) sur deux espèces d'algues vertes, du genre *Ulothrix*, issues d'un ruisseau en Arizona affecté par un DMA. Ces essais avaient pour objectif de déterminer qui du pH ou du métal avait le plus d'impact sur la croissance et la distribution de ces algues fréquentes dans les cours d'eau recevant du DMA. Ces algues conditionnées dans des milieux de croissance ont été exposées à des tests de toxicité aiguë incluant divers pH contrôlés (3 à 11) et des

combinaisons de concentrations en Mn (20 - 40 et 80 ppm) et en Ni (0,22 - 0,44 et 0,80 ppm). Les résultats obtenus ont démontré que la croissance, traduite par une baisse de leur teneur en chlorophylle nécessaire à la photosynthèse, des deux espèces était uniquement affectée par le Mn. D'autres tests de toxicité ont été réalisés par Partridge et Lymbery (2009) sur le maigre (*Argyrosomus japonicus*), espèce de poisson commune dans les océans Indien et Pacifique. Des individus juvéniles ont été confrontés à de fortes teneurs en Mn dissous (5 mg/L) et des salinités de 5, 15 et 45 ppm. En parallèle, leurs survies ainsi que la croissance et la chimie de leurs organes plasmatiques et sanguins ont été comparées avec celle de poissons élevés aux mêmes salinités sans addition de Mn. Les résultats démontrent que 5 mg/L de Mn dissous ont un effet négatif important sur la croissance, la santé et la survie des individus. Le Mn s'étant accumulé dans les branchies, le foie et le muscle du poisson. L'étude démontre également l'impact de la salinité sur les effets toxicologiques du Mn en influençant son adsorption. Les analyses de la composition chimique du plasma sanguin ont révélé des concentrations très élevées en Na, Cl et K dans le sang des poissons exposés au Mn associé à une salinité de 45 ppm. Cette hypochlorémie en lien avec le Mn provoquait l'apoptose (ou mort cellulaire programmée) ou la nécrose des cellules de chlorure chez les individus étudiés. Tandis que l'hyperkaliémie, observée à toutes les salinités en présence de Mn, se traduisait par des teneurs réduites en potassium hépatique et en glycogène. Ces résultats mettent en évidence l'impact du Mn sur le métabolisme des glucides (Nadaska et al., 2012; USEPA, 2004). L'étude conclut en rappelant que les essais ont été réalisés à des valeurs de pH et une salinité élevée, ce qui rend le processus d'oxydation du Mn très lente. Or, dans des milieux où le pH est proche de la neutralité, le Mn est prédominant sous sa forme dissoute. De ce fait, les effets négatifs associés pourraient donc être plus importants, bien entendu dans le cas d'un apport (naturel et/ou anthropique) élevé en Mn. Pour les plantes terrestres, les symptômes d'une intoxication au Mn sont très variables selon les espèces et peuvent se traduire par de la chlorose (étiolement et jaunissement des végétaux dus au manque de chlorophylle), des lésions nécrotiques et un développement déformé des feuilles (Howe et al., 2004).



## 2.2.3 Réglementation du manganèse dans l'eau potable et les effluents miniers

### 2.2.3.1 Eau potable

L'OMS n'a pas défini de valeur indicative basée sur les principes de santé pour la concentration de Mn admissible dans l'eau potable (OMS, 2017; Tobiason et al., 2016). Le motif de cette absence de valeur guide étant que le Mn est jugé comme « *non préoccupant pour la santé à des concentrations entraînant normalement des problèmes d'acceptabilité de l'eau de boisson* » (OMS, 2017). La réglementation se résume à une valeur de référence pour l'eau potable (400 µg/L), fixée uniquement en réponse à des critères d'ordre esthétique. Des concentrations égales ou inférieures à ce seuil peuvent affecter l'apparence (couleur noire), le goût ou l'odeur de l'eau occasionnant des problèmes d'acceptabilité. Les dépôts de Mn sont également connus pour causer des problèmes dans les systèmes d'eau potable, en raison de dépôts importants de précipité dans les canalisations et de l'accumulation de revêtements (Tobiason et al., 2016). Ceci est dû aux conditions de qualité typiques de l'eau potable (pH, Eh) qui se trouvent dans l'intervalle où le Mn peut passer de formes solubles à insolubles, se présentant sous forme de dépôts d'oxyde noirâtre pouvant se détacher et circuler dans le réseau jusqu'au consommateur (Brandhuber et al., 2013). Pourtant, de plus en plus d'études apportant des preuves de symptômes neurologiques chez les nourrissons et les enfants exposés à des teneurs excessives et chroniques au Mn remettent en cause ces valeurs de référence (Bouchard et al., 2006; Ljung et Vahter, 2007; Wasserman et al., 2005). Une étude menée par Bouchard et al. (2006) sur des enfants exposés à des eaux de puits contenant 610 µg/L et 160 µg/L de Mn indiquent la présence de traces de Mn dans leurs cheveux, avec des gammes de concentrations allant de 6,2 à 4,7 µg/g contre 3,3 à 3,0 µg/g, respectivement. Or, tous les enfants présentant des symptômes d'hyperactivité avaient des teneurs en Mn dans les cheveux d'environ 3,0 µg/g. Ceci suggère que des risques pour la santé des enfants peuvent exister à des teneurs inférieures à 200 µg/L. Par ailleurs, même si des valeurs d'apport maximal tolérable (AMT) ont été proposées aux États-Unis, aucune n'a été fixée pour les nourrissons en raison du manque de données sur la toxicité du Mn, ainsi que des connaissances sur l'âge auquel les mécanismes nécessaires pour maintenir l'homéostasie du Mn sont acquis (Trumbo et al., 2001). Ces manquements dans l'évaluation des risques d'une exposition chronique au Mn sur la santé des enfants confirment les besoins de recherches supplémentaires. En 2019, le ministère de la Santé du Canada a adopté une concentration maximale acceptable (CMA) de 120 µg/L ainsi qu'un objectif

d'ordre esthétique de 0,02 mg/L pour le Mn total dans l'eau potable (Health Canada, 2019). Aux États-Unis, l'US EPA a fixé un seuil recommandé pour la santé humaine de 300 µg/L pour le Mn (Ljung et Vahter, 2007; Tobiasson et al., 2016). Un rapport de l'US EPA et de la Food and Drug Administration (FDA) recommande que la concentration en Mn dans l'eau de boisson n'excède pas les 50 µg/L (USEPA, 2004). Preuve de la prise de conscience du potentiel de toxicité du Mn, ce dernier a été placé par l'US EPA sur la liste des substances candidates aux contaminants de l'eau potable et de détermination réglementaire (CCL n°4) (USEPA, 2018).

### 2.2.3.2 Effluent minier

Au Canada, le Mn ne fait pas partie des éléments normés encadrés par des valeurs seuils de référence associés au rejet d'effluent minier et ne représente donc pas un sujet de préoccupation immédiat (Neculita et Rosa, 2019). La réglementation provinciale du Québec, représentée par la Directive 019 (D019), inclut le Mn dans le groupe des paramètres devant faire l'objet d'un suivi annuel dans l'effluent final, ceci sans pour autant lui associer une valeur de concentration moyenne mensuelle acceptable ou une CMA dans ses exigences de rejet dans l'effluent final (Gouvernement du Québec, 2012). Concernant la réglementation fédérale sur les rejets miniers, représentés par le règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants, le Mn fait partie des substances devant être analysées lors de la caractérisation de l'effluent effectuée une fois par trimestre. Là encore, la réglementation ne prévoit aucune valeur seuil de rejet. Cependant, dans sa version de 2018, les modifications du règlement incluent des recommandations du ministère en resserrant, entre autres, les normes relatives à la qualité des effluents et en augmentant l'application d'études de suivi des effets sur l'environnement (ESEE). Le ministère indique notamment « *qu'une surveillance accrue de la prévalence de substances supplémentaires dans les effluents des mines ainsi qu'un examen technique officiel serait nécessaire* » (Gouvernement du Canada, 2018). Le Mn fait partie des substances nécessitant davantage de suivi et devant faire l'objet des ESEE. Ces mesures ont, entre autres, été appuyées par les recommandations d'organismes non gouvernementaux de l'environnement (ONGE) proposant d'inclure plusieurs nouvelles substances nocives accompagnées de limites de concentrations connexes (ex. le Mn, l'ammoniac, le phosphore, les xanthates, le vanadium et l'uranium) (Gouvernement du Canada, 2018).

## 2.3 Technologies et mécanismes d'enlèvement du Mn dans le drainage minier

À l'instar de nombreux métaux, le Mn présent dans le DM peut être enlevé par des systèmes de traitement actifs ou passifs. Ceux-ci pouvant être réalisés par des procédés physiques, chimiques ou biologiques, qui peuvent dans certains cas être combinés pour améliorer l'efficacité du traitement (Neculita et Rosa, 2019; Tobiason et al., 2016). La Figure 2.8, recense ces approches de traitement couramment utilisées dans l'enlèvement du Mn ainsi que les mécanismes de séquestration (A-B-C-D-E-F) et les voies de remobilisation (G) par dissolution réductrice potentielle.

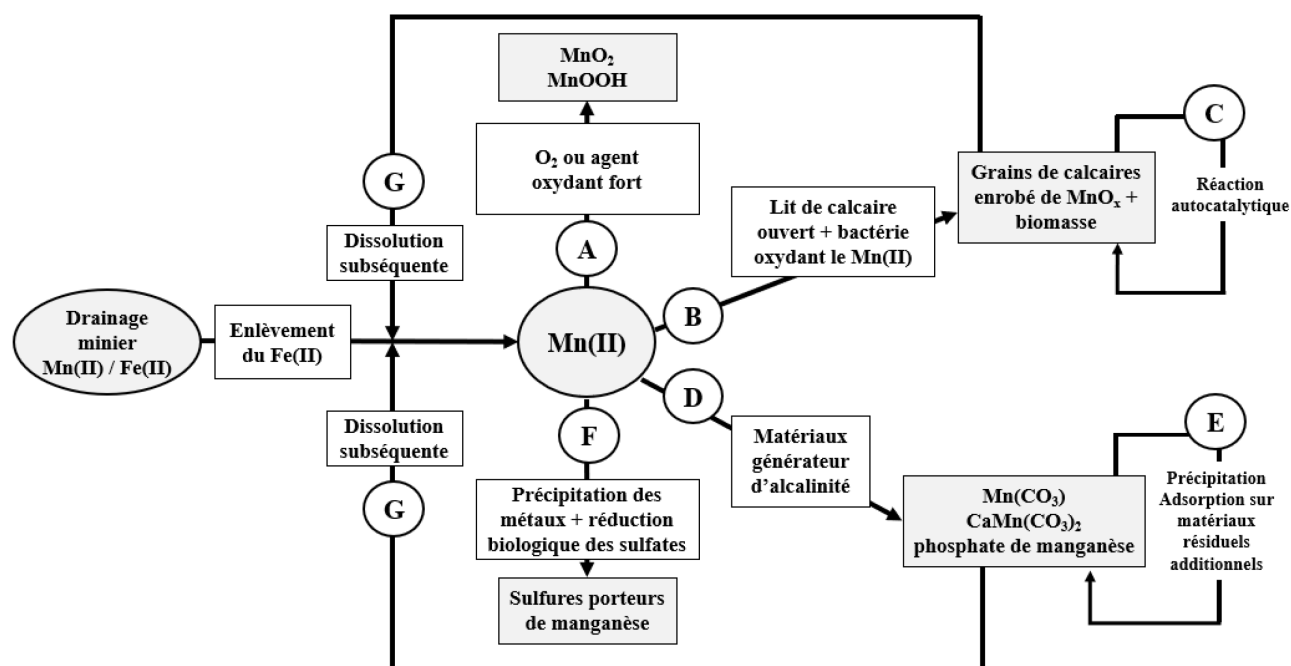


Figure 2.8 : Principaux processus de séquestration chimique et biochimique du Mn et voie de remobilisation potentielle (traduit de Neculita et Rosa (2019))

### 2.3.1 Traitement actif physique et chimique du manganèse

Les champs de stabilité du Mn(II) dissous même à pH élevé ( $> 8$ ) en font la forme prédominante dans le DM. Les états d'oxydation supérieurs du Mn pouvant précipiter sur un large éventail de solides, l'approche la plus courante pour l'enlèvement du Mn sous forme soluble consiste à oxyder, de manière abiotique (chimique) ou biotique (biologique), le Mn(II) en Mn(III) puis en Mn(IV)

(Brandhuber et al., 2013; Tobiason et al., 2016). L'enlèvement peut également avoir lieu par adsorption des solides oxydés sur des surfaces préexistantes (ex. oxydes métalliques) et/ou du Mn(II) soluble par oxydation catalytique en surface de ces mêmes solides (Morgan, 2005).

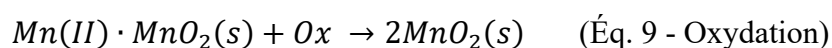
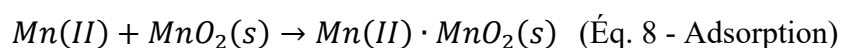
### **2.3.1.1 Oxydation chimique et séparation physique**

Une des méthodes de traitement actives utilisées pour l'oxydation du Mn(II) dissous consiste à ajouter un oxydant fort (Figure 2.8A). Il existe plusieurs produits chimiques ayant démontré leur efficacité à oxyder le Mn(II) tel que le permanganate de potassium, l'ozone, le dioxyde de chlore, le chlore ou encore l'oxygène (Health Canada, 2016). Par la suite, les oxydes insolubles sont enlevés par des processus de séparation physique solide/liquide tels que : la clarification par sédimentation, la filtration sur membrane, l'osmose inverse, ou par utilisation d'un échangeur ionique (Brandhuber et al., 2013; Carlson et al., 1997). Plus récemment, les ferrates ont également obtenu des résultats prometteurs dans l'oxydation du Mn(II) (Goodwill et al., 2016). Toutefois, la performance de ces oxydants peut être affectée par différents facteurs propres à chacun tels que le pH, l'Eh, la température, la cinétique de réaction, l'alcalinité et la présence d'autres éléments consommant l'agent oxydant dans l'eau (ex. Fe, sulfures,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , composés organiques). Leur efficacité dépend également de la capacité des oxydants à convertir entièrement le Mn(II) dissous en forme insoluble (Health Canada, 2016). Enfin, l'inconvénient majeur de ces procédés est que la formation abiotique d'oxydes de Mn nécessite des conditions d'oxydoréduction et de pH élevées (Figure 2.2). De plus, pour un pH inférieur à 9, la cinétique d'oxydation du Mn(II) est lente par rapport au temps de rétention hydraulique des systèmes actifs, en particulier pour l' $\text{O}_2$  et de  $\text{Cl}_2$ . Tandis que, d'autres oxydants forts comme le  $\text{ClO}_2$  et le  $\text{KMnO}_4$  peuvent voir leurs performances grandement limitées par la présence de facteurs inhibiteurs inhérents au DM.

### **2.3.1.2 Sorption et oxydation catalytique**

L'adsorption est le principal mécanisme de sorption utilisé dans le traitement du Mn(II) dissous. Dans le traitement du Mn, celui-ci est fondé sur la présence de  $\text{MnO}_x$ , présent sur un substrat filtrant (ex. charbon anthracite, sable), capable d'adsorber le Mn(II) dissous (Brandhuber et al., 2013). Suite à l'ensemencement en  $\text{MnO}_x$  du milieu, il peut se poursuivre une oxydation autocatalysée en surface du Mn(II) (Figure 2.8C) (Cerrato et al., 2011). L'un des premiers matériaux utilisés comme support des  $\text{MnO}_x$  servant à l'adsorption de Mn(II), est un minéral naturel échangeur d'ions, la glauconite (Tobiason et al., 2016). D'autres minéraux sont utilisés pour l'adsorption du Mn(II)

comme la pyrolusite, mais également des revêtements de  $MnO_x$  formés naturellement sur des médias filtrants utilisés en traitement de l'eau (Brandhuber et al., 2013). Pour favoriser le fonctionnement du processus d'adsorption sur les supports  $MnO_x$ , certaines conditions doivent être remplies. Tout d'abord, un oxydant (ex.  $HOCl$ ,  $OCl$ ) doit être ajouté au milieu pour permettre une régénération du revêtement de  $MnO_x$ , en permettant une oxydation de surface du  $Mn(II)$  (Cerrato et al., 2011; Islam et al., 2010). Sans quoi, l'absence d'oxydant appliqué sur le filtre entraîne l'épuisement éventuel de la capacité du revêtement du média filtrant pour l'adsorption de  $Mn(II)$ . Dans ce type de traitement, l'oxydation du  $Mn$  est une réaction en 3 étapes aux différentes cinétiques (Health Canada, 2016) :



La 1<sup>ère</sup> étape est l'oxydation du  $Mn(II)$  en solution par l'oxydant ( $ox$ ) (réaction lente), la 2<sup>ème</sup> étape est l'adsorption du  $Mn(II)$  sur les solides de  $MnO_x$  (réaction rapide). Enfin, la 3<sup>ème</sup> étape est l'oxydation catalysée en surface de l'ion  $Mn(II)$  par l'ajout d'un oxydant (réaction moyennement rapide) (Health Canada, 2016). La présence de suffisamment de  $Mn(II)$  disponible pour l'oxydation catalytique est nécessaire pour créer de nouveaux sites d'adsorption, car l'augmentation de l'épaisseur du revêtement n'améliore pas nécessairement les capacités d'adsorption des  $MnO_x$  (Islam et al., 2010). Une étude a été menée par Islam et al. (2010) sur des échantillons de médias filtrants issus d'usines de traitement pour analyser les niveaux de revêtement de  $MnO_x$  et la capacité d'adsorption de  $Mn(II)$  dissous associés. Les résultats ont démontré que l'adsorption du  $Mn$  devient très variable lorsque les niveaux de revêtement dépassent 5 à 10 mg  $Mn/g$ . Ceci suggère que la capacité d'adsorption du  $Mn$  est principalement associée aux surfaces extérieures de  $MnO_x$  exposées à la solution. Cerrato et al. (2011) ont estimé l'enlèvement du  $Mn(II)$  par un milieu revêtu de  $MnO_x$  dans des conditions proches de celles des stations de traitement d'eau potable en l'absence et en présence de chlore. Il a été démontré que l'adsorption du  $Mn(II)$  était possible sans ajout d'oxydant, en raison de l'augmentation du pH (proche de 7) et de la concentration en surface de

MnO<sub>x</sub> qui favorisait l'adsorption sur le revêtement de surface, tandis que l'enlèvement en présence de chlore était dû à une combinaison de la présence initiale d'une surface d'adsorption suivie d'une oxydation ultérieure catalysée en surface. La présence d'OD à pH > 8 aurait également favorisé l'oxydation du Mn à la surface du milieu. Les auteurs suggèrent que l'absence de chlore libre aurait permis à des micro-organismes de se développer sur les médias revêtus de MnO<sub>x</sub>, et ainsi, d'entraîner une oxydation biotique du Mn(II). De plus, dans l'eau, les cations et les anions peuvent former des surfaces complexes avec des oxyhydroxydes métalliques, comme les MnO<sub>x</sub> qui ont des surfaces chargées négativement (Horowitz, 1985; Tebo et al., 2004). La capacité de sorption cationique augmente quand la surface est chargée négativement à mesure que le pH augmente (Brandhuber et al., 2013), ce qui explique l'influence du pH sur la capacité de sorption des MnO<sub>x</sub>. Par ailleurs, la surface des MnO<sub>x</sub> peut former des complexes forts avec le Mn(II) dissous dont les interactions augmentent avec le pH (Brandhuber et al., 2013).

## **2.3.2 Traitement passif chimique et biochimique du manganèse**

### **2.3.2.1 Traitement passif chimique**

#### *2.3.2.1.1 Matériaux neutralisants*

Dans le DM, l'enlèvement passif du Mn par précipitation nécessitant un pH élevé (> 8), celui-ci doit par conséquent être modifiée afin de favoriser son oxydation et sa précipitation, essentiellement sous forme d'oxydes et de carbonates (Neculita et al., 2011). Les drains calcaires anoxiques et les systèmes à écoulement vertical qui visent à générer de l'alcalinité et suffisamment de carbonates pour provoquer l'oxydation et la précipitation du Mn (Figure 2.8D et E) sont de loin les systèmes les plus couramment utilisés (Ayora et al., 2013; Cravotta, 2008). L'avantage de ce type de traitement est, qu'en plus d'oxyder le Mn(II) dissous sous forme de précipité de minéraux oxydés, il peut également permettre l'enlèvement d'autres métaux et métalloïdes (ex. As, Ni, Zn, Co) présents dans le DM, soit par précipitation et/ou par adsorption en surface des oxydes pré-oxydés (Rose et al., 2003). Si la calcite et la dolomite sont les matériaux les plus souvent utilisés, ces dernières décennies, d'autres matériaux neutralisants ont également obtenu des résultats prometteurs (Neculita et al., 2011).

Les substrats alcalins dispersés (SAD), mélanges de sable de calcaire à grains fins et de bois à grains grossiers (renforçant la réactivité et la porosité du mélange) ont également démontré leur efficacité (Ayora et al., 2013). Un système SAD utilisant la MgO à la place de la calcite en raison de la faible élévation de pH (6,5) provoqué par cette dernière a également été testé. La magnésie caustique (MgO), tamponnant le pH de la solution entre 8,5 et 10, s'est révélée efficace pour éliminer les métaux divalents (Zn, Cd, Mn, Cu, Co, Ni et Pb) présents dans un DM (Ayora et al., 2013).

#### *2.3.2.1.2 Matériaux modifiés*

Comme évoqué dans la section 2.1.4, l'accent a récemment été mis sur l'usage de matériaux naturels modifiés pour enlever le Mn présent dans le DM. Par exemple, il a été démontré que la modification de la dolomite par calcination (1 heure à 750°C) a permis d'améliorer son potentiel de neutralisation ainsi que sa surface spécifique, augmentant ses capacités de rétention des métaux dont le Mn (Calugaru et al., 2018a). Les essais réalisés en réacteurs batch (sans écoulement) ont démontré que la dolomite modifiée traitait plus de 98% du Mn présent dans un DNC synthétique (pour un pH initial de 6 et contenant jusqu'à 1 g/L de Mn). Une efficacité similaire a été constatée en utilisant un DMA synthétique (pH 3,6 jusqu'à 100 mg/L de Mn et 1 g/L de Fe). Après 4 heures seulement, le Fe était complètement traité, tandis que l'efficacité d'enlèvement du Mn atteignait 99,9% pour un pH final de 9,6. Les résultats obtenus ont ainsi démontré que la dolomite modifiée pourrait être une option prometteuse pour le traitement du Mn présent dans le DMA et le DNC (Calugaru et al., 2018a). Cependant, la dissolution réductrice des oxydes de Mn causée par la MO, les sulfures et la présence de Fe(II) dissous dans le DM reste une contrainte à un enlèvement efficace du Mn. Le Fe(II) étant absorbé à la surface des oxydes de Mn, les réduisant en Mn(II) dissous lors de son oxydation en Fe(III). Des essais cinétiques (avec écoulement) en colonnes ont été, par la suite, réalisés sur un DNC synthétique (pH moyen de 6,84 et concentration en Mn de 46,14 mg/L) et sur un DMA réel (pH moyen de 2,40 et concentrations en Mn de 22,78 mg/L et en Fe de 679 mg/L). Le traitement du Mn s'est révélé efficace pour le traitement du DNC par rapport au critère cible de traitement de 2 mg/L pendant 106 jours. En revanche, concernant le DMA, le traitement s'est révélé inefficace pour le Mn, le Ni et le Zn après seulement 1 semaine de traitement. Cependant, le Fe était encore traité efficacement, même après 8 semaines (Calugaru et al., 2018a).

### 2.3.2.2 Traitement passif biochimique

Ces procédés reposent sur l'adsorption et la précipitation du Mn(II) dissous en présence sous forme de particules minérales ou par autocatalyse en présence de  $\text{MnO}_x$ , lui-même catalysé par l'activité de micro-organismes (Tobiason et al., 2016). L'intérêt de système faisant intervenir des processus d'oxydation biologique réside dans le fait qu'ils peuvent avoir lieu à un  $\text{pH} < 8$ , pourvu qu'il y ait suffisamment de Mn(II) dissous disponible pour l'oxydation, et des concentrations suffisantes en OD (5 mg/L ou plus) pour jouer le rôle d'accepteur final d'électrons et ainsi promouvoir une oxydation biologique efficace du Mn(II) (Brandhuber et al., 2013).

#### 2.3.2.2.1 Le procédé pyrolusite

Il s'agit d'un traitement biochimique passif aérobie breveté et développé par Vail et Riley (1995) pour enlever le Mn. Ce système est composé d'un lit de copeaux de calcaire peu profond, inoculé par des bactéries oxydant le Mn (Christenson et al., 2016). L'enlèvement du Mn est obtenu par la précipitation d'oxydes de Mn peu solubles, tout en augmentant l'alcalinité et le pH de l'eau (Figure 2.8B). Si ce procédé s'est révélé efficace pour traiter le Mn sur plusieurs sites miniers, des problèmes d'efficacité à long terme ont été rapportés à savoir : i) le manque d'OD en profondeur qui limite l'oxydation optimale; ii) des problèmes de colmatage dus aux précipités formés (Rose et al., 2003).

#### 2.3.2.2.2 Marais épurateurs

Les marais épurateurs sont des zones humides de surface construite, pouvant être des systèmes aérobies ou anaérobies, à écoulement horizontal ou des étangs à écoulement vertical (USEPA, 2014). Ces milieux reproduisent un écosystème proche de ceux rencontrés dans la nature où les contaminants sont enlevés par absorption par les plantes, par réduction biologique en fournissant les fonctions redox, par neutralisation de l'acide et précipitation (Skousen et al., 2017). Les zones humides peuvent capturer ou traiter divers métaux et métalloïdes tel que le Mn (USEPA, 2014). Toutefois, l'oxydation biologique du Mn(II) est fortement inhibée par la présence de  $\text{Fe}^{2+}$ . En effet, le Mn ne peut être enlevé de façon efficace dans les zones humides aérobies où la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  dépasse 1 mg/L (Hallberg et Johnson, 2005). Des essais en laboratoire réalisés par Henrot et Wieder (1990) ont démontré que l'enlèvement du Mn issu de DMA en utilisant des substrats tourbeux se traduisait par séquestration principalement sous forme de  $\text{Mn}^{2+}$  échangeable. Ces



résultats suggèrent que les marais épurateurs nécessiteraient des prétraitements afin d'ajuster le pH ou l'ajout de bioréacteurs à lit fixe contenant des micro-organismes oxydant le Mn, pour permettre l'immobilisation du Mn sous forme solide et assurer un traitement efficace et durable (Hallberg et Johnson, 2005).

#### 2.3.2.2.3 Bioréacteurs passifs sulfato-réducteurs (BPSR)

Les BPSR utilisent des processus biochimiques pour permettre l'oxydation et la précipitation d'oxyhydroxydes, de carbonates et de sulfures de métaux (Figure 2.8F) (Neculita et al., 2007). Ces bioréacteurs sont composés d'un inoculum (bactéries sulfato-réductrices (BSR) fixées sur un substrat biodégradable permettant leur croissance), d'un agent neutralisant, d'un agent structurant et d'une source de C présents sous forme de mélange réactif (Genty, 2012; Neculita et al., 2007). Si les BPSR ont démontré une grande efficacité à traiter de nombreux métaux et métalloïdes présents dans le DMA et le DNC (Johnson et Hallberg, 2005; USEPA, 2014), des essais réalisés en laboratoire pour le traitement d'un DMA acide riche en fer ont révélé que l'enlèvement du Mn était inefficace à long terme, probablement en raison de la re-dissolution des minéraux porteurs de Mn au fur et à mesure de la diminution de l'alcalinité et donc du pH des réactifs (Rakotonimaro et al., 2017). D'autres systèmes de réacteurs biochimiques combinent les processus d'enlèvement par oxydation biologique et par sorption abiotique (chimique) (Neculita et Rosa, 2019). Malgré les différentes approches de traitement possibles du Mn, son enlèvement efficace demeure difficile, ceci en raison des coûts opérationnels de certaines techniques ainsi que de la chimie complexe et encore assez méconnue du Mn. En effet, l'application de réactifs chimiques visant à augmenter le pH ( $> 8$  pour une oxydation et précipitation efficaces) en plus d'être coûteuse, génère des boues, et des effluents alcalins pouvant entraîner une toxicité pour les organismes aquatiques. Ce qui nécessite la mise en place d'étape de traitement supplémentaire pour abaisser le pH. La stabilité des boues de traitement est également problématique, car celle-ci peut libérer des métaux dans l'environnement par lixiviation en cas d'exposition à une eau à faible pH (McDonald et al., 2006). Le Mn, en raison du large champ de stabilité de sa forme  $Mn^{2+}$ , (Maynard, 2014) est susceptible de subir une dissolution réductrice (Figure 2.8C) même après son immobilisation sous forme solide, pouvant libérer par la même occasion d'autres métaux et métalloïdes. Les méthodes biologiques ont, quant à elle, des performances d'enlèvement très dépendantes des variations saisonnières en plus d'autres facteurs physicochimiques (Tobiason et al., 2016). En résumé, bien

qu'il ait été constaté que les traitements chimiques et biochimiques actifs et passifs puissent permettre l'enlèvement du Mn dans le DM, les technologies disponibles ne sont pas encore optimales (Neculita et Rosa, 2019).

Les inconvénients majeurs de ces procédés étant liés : i) à la remobilisation du Mn à partir des boues précipitées ; ii) aux coûts élevés de l'augmentation du pH et de la toxicité des boues qui en résulte ; iii) à une compréhension limitée de la conception des systèmes passifs (Neculita et Rosa, 2019). Le Tableau 2.5 présente les caractéristiques des technologies de traitement couramment utilisées pour l'enlèvement du Mn et les formes minérales susceptibles d'être formées.

Tableau 2.5 : Caractéristiques des technologies de traitement couramment utilisées pour l'enlèvement du Mn

Procédé	Processus d'enlèvement	Avantages	Inconvénients	Formes minérales de Mn précipitées	Référence
<b>Drains calcaires</b>	Enlèvement par oxydation puis précipitation du $Mn^{2+}$ par élévation du pH via des roches calcaires	Bon enlèvement du Mn si le pH est maintenu autour de 7 Oxydes de Mn adsorbent ou incorporent des quantités substantielles de nombreux métaux traces	En présence de $Fe^{2+}$ , le Mn est réduit chimiquement Colmatage en présence d'Al et de Fe, ces éléments doivent être éliminés en prétraitement Précipitation difficile en profondeur dû à l'épuisement de l'OD	Oxyhydroxydes de manganèse, carbonates	Rose et al. (2003) Skousen et al. (2017)
<b>Pyrolusite</b>	Bactérie oxydante le $Mn^{2+}$ inoculée sur lit de calcaire	Application potentielle dans des conditions de pH et de température faibles	Colmatage potentiel avec les précipités d'Al et de Fe	Birnessite, buserite, todorokite	Tan et al. (2010)
<b>Marais épurateur</b>	Séquestration sur substrat de tourbe organique et/ou adsorption par plantes hélophytes	Applications à grande échelle possible, traitement de nombreux métaux et métalloïdes	Séquestration sous forme de $Mn^{2+}$ échangeable et forte inhibition en présence de $Fe^{2+}$ , exige un prétraitement en amont	Sorption de $Mn^{2+}$ échangeable possible, précipitation d'oxyhydroxydes si oxydation bactérienne	Hallberg et Johnson (2005) Henrot et Wieder (1990)
<b>BPSR</b>	Bactéries inoculées sur un support solide et substrat biodégradable et agent neutralisant, présent sous forme de mélange réactif dans un réacteur	Efficace pour traiter de nombreux métaux, métalloïdes et $SO_4^{2-}$	Nombreux problèmes opérationnels lors de l'application à grande échelle : colmatage, chute de l'alcalinité, re-dissolution des minéraux formés	Oxyhydroxydes, carbonates, sulfures	Neculita et al. (2008b) Rakotonimaro et al. (2017)

## 2.3.3 Mécanismes d'enlèvement dans le drainage minier et facteur inhibiteur

### 2.3.3.1 Mécanismes d'enlèvement

Dans le DM, les mécanismes d'immobilisation du Mn sont regroupés autour des processus d'adsorption, d'oxydoréduction, de précipitation et de coprécipitation. La Figure 2.9, illustre ces processus d'enlèvement et de remobilisation.

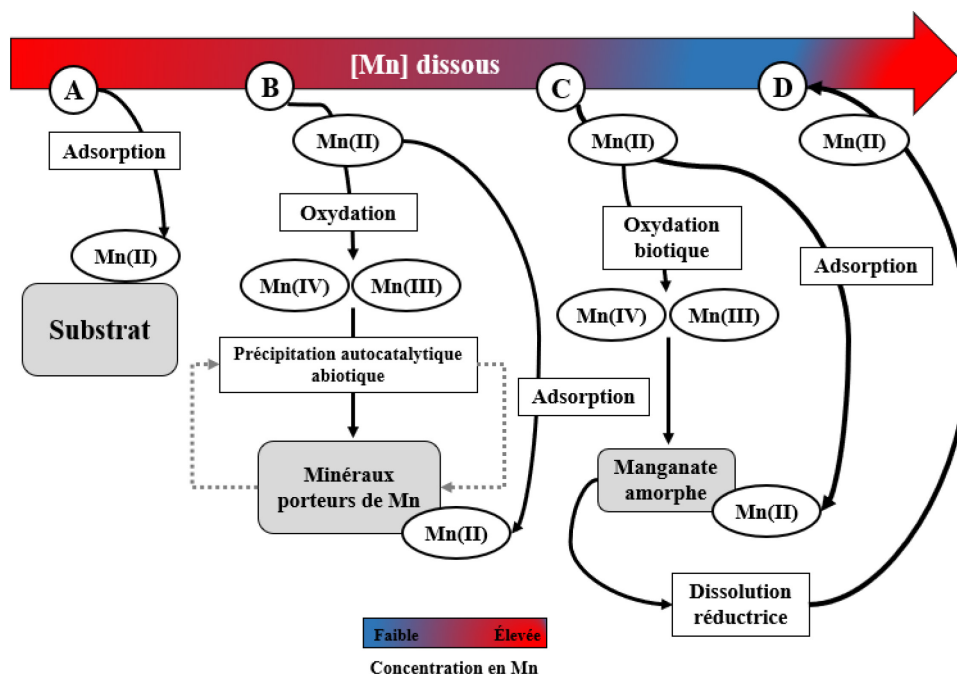


Figure 2.9 : Processus d'élimination et de remobilisation du Mn dans le drainage minier (traduit de Neculita et Rosa (2019))

Les processus d'enlèvement et de remobilisation peuvent être résumés ainsi :

- A. *Adsorption* du Mn(II) sur la surface d'un matériau par physisorption ou chimisorption (cf. section 1.4), échange de cations et précipitation de surface (Genty, 2012).
- B. *Précipitation abiotique* nécessitant l'augmentation du pH à des valeurs supérieures à 8, au moyen d'un matériau alcalin pour permettre l'oxydation du Mn(II) en Mn(IV) insoluble. Les minéraux issus de l'oxydation du Mn étant capables d'adsorber le Mn(II) dissous et d'accélérer la cinétique en surface par processus autocatalytique (Morgan, 2005).

- C. *Oxydation biotique* médiée par la présence de bactéries oxydant le Mn(II) sous forme de précipités d'oxydes faiblement cristallins (Drahota et al., 2014). Ce processus catalysé par l'activité bactérienne est connu pour accélérer la cinétique d'oxydation/précipitation du Mn(II) et peut avoir lieu à des pH < 8 (Tebo et al., 2004).
- D. *Dissolution réductrice*, mécanisme incluant une remobilisation du Mn est inhérent aux processus B et C, il s'agit de la dissolution réductrice des minéraux solides formés en Mn(II) dissous provoquant sa re-solubilisation dans le DM.

### 2.3.3.2 Facteurs inhibant l'enlèvement

En dépit des divers processus permettant l'enlèvement du Mn dans le DM, le large champ de stabilité de sa forme soluble, Mn(II), requiert des conditions d'Eh-pH particulières (pH élevé, entre 8 et 11 et conditions oxydantes) et constantes. Ceci pour permettre son oxydation sous forme de précipité insoluble et assurer son immobilisation et donc son enlèvement efficace à long terme. Même si les procédés biologiques permettent l'oxydation du Mn à des pH proches de la neutralité, la présence d'ions concurrents peut encore limiter l'efficacité de l'élimination du Mn (Neculita et Rosa, 2019; Tebo et al., 2004). C'est pourquoi, le choix du procédé de traitement à mettre en place dépend de la concentration et sous qu'elle forme le Mn se présente dans le DM. De plus, afin de favoriser un enlèvement efficace, une caractérisation de l'effluent est d'autant plus essentielle pour déterminer les paramètres « clés » influençant la mobilité et l'état d'oxydation du Mn tel que : le pH, la température, l'alcalinité, la dureté, la teneur en carbone organique (COD) et en nitrate, la présence de fer surtout  $\text{Fe}^{2+}$ , de sulfures, de nitrites, et le temps de résidence hydraulique (TRH), c'est-à-dire la durée de contact nécessaire entre l'effluent contaminé et le matériel réactif pour permettre un traitement optimal (Brandhuber et al., 2013; Neculita et Rosa, 2019; Tobiason et al., 2016).

La dissolution réductrice des formes solides de Mn(III) et Mn(IV) est l'une des causes majeures de la libération de grandes quantités de Mn(II) dissous dans l'effluent traité, celle-ci pouvant être chimique et/ou biologique (Nealson et Myers, 1992). La réduction chimique s'opère lorsque le Mn(IV) devient l'accepteur d'électrons en présence de sulfures, de nitrites, de composés organiques et de Fe(II) qui l'utilisent pour réaliser leur propre oxydation, conduisant à la re-solubilisation du Mn sous forme de Mn(II) (Karathanasis et al., 2010). Les micro-organismes interviennent de façon biologique dans la réduction des oxydes de Mn indirectement, en milieu

anaérobie, en utilisant les oxyhydroxydes formés comme accepteurs d'électrons, pour les besoins de leurs activités métaboliques (De Schamphelaire et al., 2007) et indirectement, par la précipitation de métabolites microbiens, tels que les acides organiques, réduisant de façon abiotique (chimique) les oxydes de Mn (Lovley, 1991). Les traitements passifs, utilisant des matériaux alcalins pour permettre l'oxydation et la précipitation du Mn, voient la capacité neutralisante de ces mêmes matériaux diminuer à long terme en particulier sur des systèmes de traitement du DMA. Ils sont également incapables de maintenir un pH supérieur à 8 dans la durée, celui-ci se stabilisant habituellement autour de 6 (Calugaru et al., 2018a). C'est ce retour à un faible pH qui enclenche le processus de dissolution réductrice du Mn, suggérant que dans un traitement chimique passif, la formation par oxydation puis précipitation d'oxyhydroxydes de Mn ne pourrait avoir lieu que lors du lancement, lorsque le pH est suffisamment élevé (Neculita et Rosa, 2019). Dans le DM (en particulier le DMA), la présence de Fe pose d'importants problèmes dans l'élimination du Mn, ceci en raison de l'inhibition de la précipitation du Mn à des rapports molaires  $\text{Fe/Mn} > 4$  (Neculita et al., 2011; Skousen et al., 2017). D'une part, car l'oxydation et la précipitation du  $\text{Fe}^{2+}$  peuvent avoir lieu à un pH plus faible ( $> 3,5$ ) alors que l'oxydation du Mn(II) se produit à pH compris entre 6 et 9 et dans des conditions d'oxydoréduction plus élevée. D'autant plus que l'oxydation homogène du Mn(II) par l'oxygène est  $10^6$  fois plus lente que celle de Fe(II) à pH 8 et à  $25^\circ\text{C}$  (Morgan, 2000). Ainsi, lors de la conception d'un traitement, la présence du  $\text{Fe}^{2+}$  dissous dans l'effluent doit être prise en compte, car cela impliquera une plus forte demande en agents oxydants ou en matériaux neutralisants pour assurer l'oxydation complète du Mn dissous (Brandhuber et al., 2013). D'autre part, une dissolution réductrice des oxydes de Mn peut également s'opérer, car le  $\text{Fe}^{2+}$  est adsorbé à la surface de ces oxydes, le Mn(IV) agissant en tant qu'accepteur d'électrons, permettant son oxydation en  $\text{Fe}^{3+}$ , tandis que le Mn est réduit puis re-solubilisé dans la solution sous la forme de Mn(II) (Karathanasis et al., 2010). Plusieurs études réalisées sur le traitement de DMA ferrique ( $\text{Fe} > 500 \text{ mg/L}$ ) ont démontré que le Mn n'était pas enlevé (Genty, 2012; Rakotonimaro et al., 2017). C'est pourquoi, en principe, pour limiter l'interférence du Fe dans l'enlèvement du Mn, le traitement de ce dernier est placé en fin de filière, là où le fer est en plus faible concentration (Neculita et al., 2011). La réduction du Mn pouvant être provoquée par les micro-organismes en présence de MO dans des conditions anaérobies, de même qu'une oxydation abiotique en présence de sulfures, d'acides organiques ou du  $\text{Fe}^{2+}$  présent dans le DM (Rose et al., 2003).

## **CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES**

La méthodologie de travail s'est articulée autour de deux protocoles d'échantillonnage et de caractérisation distincts pour : i) les solides post-traitements passifs de DM synthétique et réel et ii) les échantillons d'eau et de sédiments en suspension et de fond de rivière.

Ce chapitre présentera, dans un premier temps, l'approche méthodologique d'échantillonnage en laboratoire des solides post-traitement passif du DM et sur le terrain en milieu naturel ainsi que la préparation des échantillons. Ensuite, les méthodes utilisées pour la réalisation de la caractérisation physicochimique et minéralogique seront détaillées ainsi que les logiciels et modèles statistiques utilisés pour la modélisation géochimique et l'interprétation des résultats.

### **3.1 Méthodologie appliquée aux solides post-traitements**

La Figure 3.1 résume de façon schématique la méthodologie de caractérisation et d'analyse menées sur les solides post-traitement. La méthodologie de caractérisation employée sur les solides post-traitements est présentée en détails dans le chapitre 4.

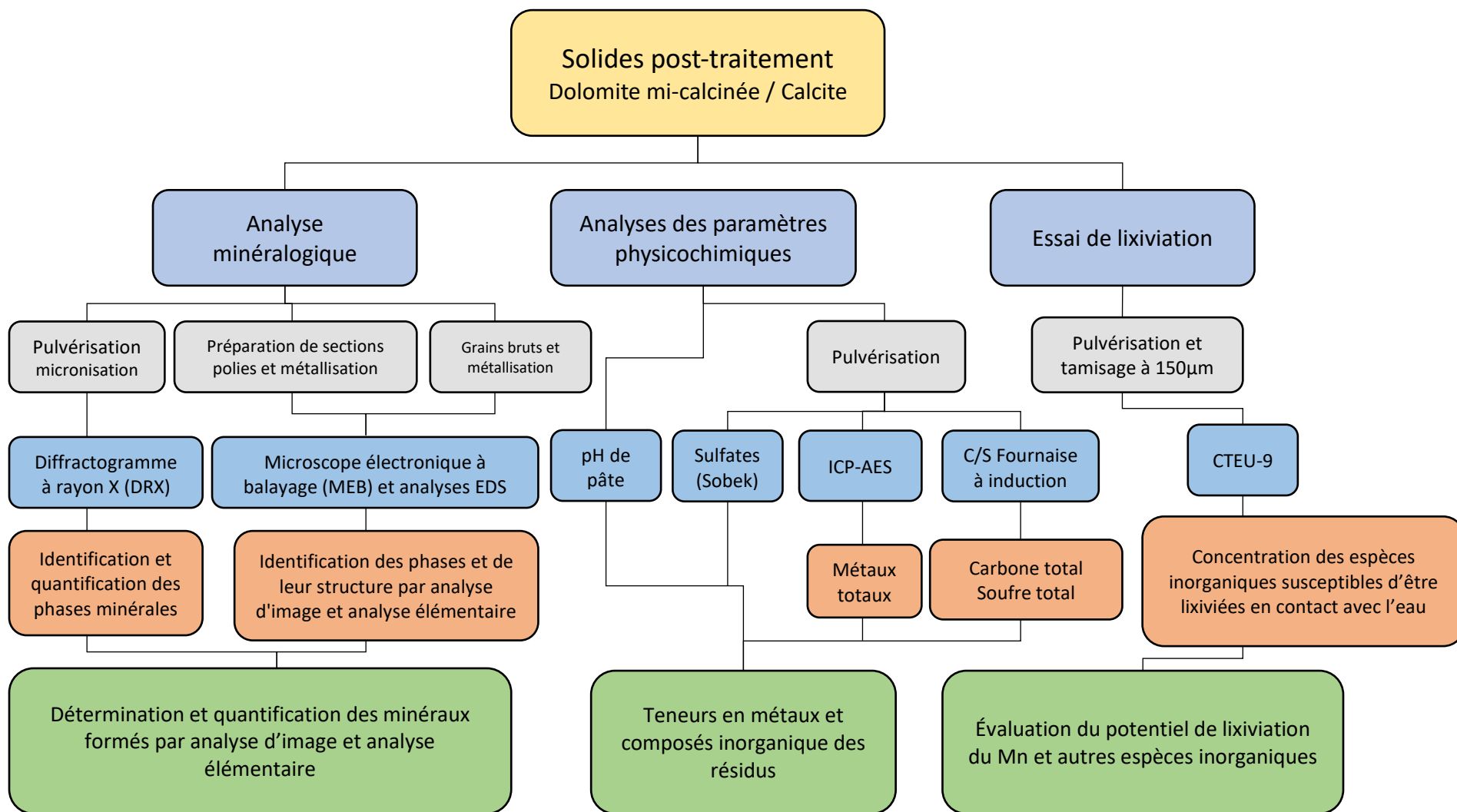


Figure 3.1 : Représentation schématique de la méthodologie de caractérisation et d'analyse menées sur les solides post-traitement



## **3.2 Méthodologie appliquée aux échantillons prélevés en milieu naturel**

Les méthodes de prélèvement et de caractérisation utilisées sur les échantillons issus du milieu naturel s'articulent sur la base de prélèvement d'échantillons de sédiments de fond de rivière, de sédiments en suspension (SES), d'eaux de surface ainsi que de paramètres physicochimiques mesurés *in situ*. Ces échantillonnages visent à répondre à l'un des objectifs fixés par le projet à savoir, déterminer les conditions dans lesquelles les solides porteurs de Mn apparaissent et sous quelles formes minérales. Ceci pour permettre une meilleure compréhension des processus hydrogéochimiques régissant la répartition du Mn entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux naturelles. Ces informations pourront s'avérer utiles à la documentation du devenir du Mn dans les eaux naturelles recevant du DM.

### **3.2.1 Contexte et sites étudiés**

Les sites de prélèvements se trouvent sur la rivière Harricana, en Abitibi-Témiscamingue. Avec ses 553 km de longueur et un bassin versant d'une superficie de 16 340 km<sup>2</sup> chevauchant deux régions administratives, soit l'Abitibi-Témiscamingue et le Nord-du-Québec, la rivière Harricana constitue le fleuve le plus important de la région (OBVAJ, 2014). L'industrie minière est la plus importante activité économique présente sur ce bassin versant. La rivière Harricana prend sa source dans le sud du bassin versant, c'est-à-dire dans les lacs Mourier, Lemoine, Montigny et Blouin, situés près de Val-d'Or au sein d'une zone fortement minéralisée et industrialisée (OBVAJ, 2014).

La portion du bassin versant située en Abitibi-Témiscamingue reçoit de nombreux effluents miniers, 18 selon le bilan annuel de conformité environnementale concernant les rejets liquides du secteur minier (MDDELCC, 2013). Cette caractéristique fait de la rivière Harricana un site de choix pour étudier l'influence des activités minières sur le comportement géochimique du Mn en milieu naturel. Le plan d'échantillonnage comprend 7 points de prélèvements nommés HA-S12 à HA-S18. Le tronçon étudié s'étend sur un peu plus de 80 km de rivière et les points de prélèvement ont été placés en amont et en aval de 5 lacs.

L'intérêt de réaliser ces échantillonnages en amont et en aval de plusieurs lacs est de dresser un profil des quantités de Mn pénétrant et sortant de ces réservoirs. En effet, leurs concentrations en Mn peuvent être potentiellement influencées par les variations saisonnières responsables des cycles d'oxydoréduction qui sont d'importantes composantes des variations biogéochimiques du Mn présent dans les eaux et les sédiments lacustres. Le climat de l'Abitibi-Témiscamingue, QC, Canada, a impliqué que les échantillonnages ont dû être planifiés à des périodes précises représentatives des variations saisonnières qui modifient de façon significative les conditions physicochimiques et le régime hydrique du milieu. Les 4 campagnes d'échantillonnage réalisées au fil des saisons ont donc été réalisées aux périodes suivantes :

1. Début août, période où les lacs sont bien stratifiés et la limite d'oxydoréduction est la plus élevée, où le Mn soluble et particulaire est davantage présent dans les eaux de surface ;
2. Mi-octobre, les lacs se déstratifient et les eaux sont de nouveau homogénéisées, ce qui provoque théoriquement une augmentation du Mn dissous ;
3. Mi-mars, période où les lacs et les rivières sont gelés, le Mn est alors pris dans l'épilimnion oxygène ;
4. Mi-mai, période de la fonte des neiges et avant le début de la stratification thermique, le Mn libéré dans l'épilimnion oxygène est partiellement transporté vers les cours d'eau.

L'échantillonnage a également inclus la mesure et l'analyse des paramètres pouvant avoir une incidence sur la spéciation et le changement d'état du Mn comme le pH, le POR, l'OD, la température et le COD.

## **3.2.2 Échantillonnage et analyse des eaux de surface**

### ***3.2.2.1 Échantillonnage à partir d'une embarcation***

En automne et en période estivale, les échantillonnages ont été réalisés au moyen d'une embarcation à moteur. Le prélèvement d'échantillons à partir d'une embarcation motorisée demande certaines précautions aussi bien en termes de sécurité que de représentativité et fiabilité des échantillons collectés. Il est important d'accéder au site du côté aval de la station et de diminuer la vitesse pour éviter de perturber le site de prélèvement par la remise en suspension de particules ou par les émanations du moteur qui doit être mis sur arrêt avant chaque prélèvement.

### 3.2.2.2 Échantillonnage sous couvert de glace

En période hivernale, l'échantillonnage a été réalisé sur la glace, ce qui comporte davantage de risques particuliers dont il faut tenir compte. L'échantillonnage sous couvert de glace doit toujours être effectué par une équipe de 2 personnes. La méthodologie d'échantillonnage sur glace utilisée pour les besoins de cette étude a été élaborée à partir l'annexe 1B du rapport publié par le ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques intitulé « *Procédure d'échantillonnage pour le suivi de la qualité de l'eau en rivière* » (MDDELCC, 2016). Ce rapport porte sur la sécurisation des lieux pour le travail sur glace afin d'avoir une bonne connaissance du matériel de sécurité nécessaire et des techniques de travail sur glace. Après une reconnaissance du site d'échantillonnage et s'être muni de tout l'équipement nécessaire et après avoir sécurisé le lieu de prélèvement, voici les étapes suivies pour le prélèvement d'échantillon d'eau et de sédiments sous la glace :

- Revêtement de l'équipement sécuritaire nécessaire (VFI ou combinaison Mustang intégrale) puis chargement du matériel nécessaire à l'ensemble des échantillonnages (eau, sédiments de fond et en suspension) dans un traineau (Figure 3.2A) ;
- Nettoyage de la surface de travail en enlevant la neige et en éliminant tous les débris qui pourraient occasionner une contamination des bouteilles. Installation d'un plan de travail afin de réaliser les manipulations nécessaires à l'échantillonnage (Figure 3.2B) puis perforation de la glace à l'aide de la tarière ;
- Nettoyage du trou par des mouvements de haut en bas avec la tarière afin de faire déborder l'eau du trou puis enlèvement des résidus de glace et de neige (frasil) à l'aide d'un écumoire à glace (Figure 3.2C). Installation du matériel destiné au prélèvement (pompe, tubage, batterie, flaconnage, chaudière) ;
- Immersion de la pompe dans le trou et pompage durant au moins 5 minutes afin de rincer le système de pompage. La pompe avec son entonnoir est placée face au courant à 30 cm sous la surface de l'eau ;
- À leur sortie, les bouteilles sont rapidement fermées et placées dans un sac à dos, à l'abri du vent et du froid afin d'éviter la formation de cristaux de glace. À la suite des prélèvements, les mesures des paramètres physicochimiques *in situ* peuvent être effectuées (Figure 3.2D).

Une fois l'échantillonnage terminé, le matériel est chargé sur le traineau puis le retour sur la rive se fait en retournant sur ses pas.

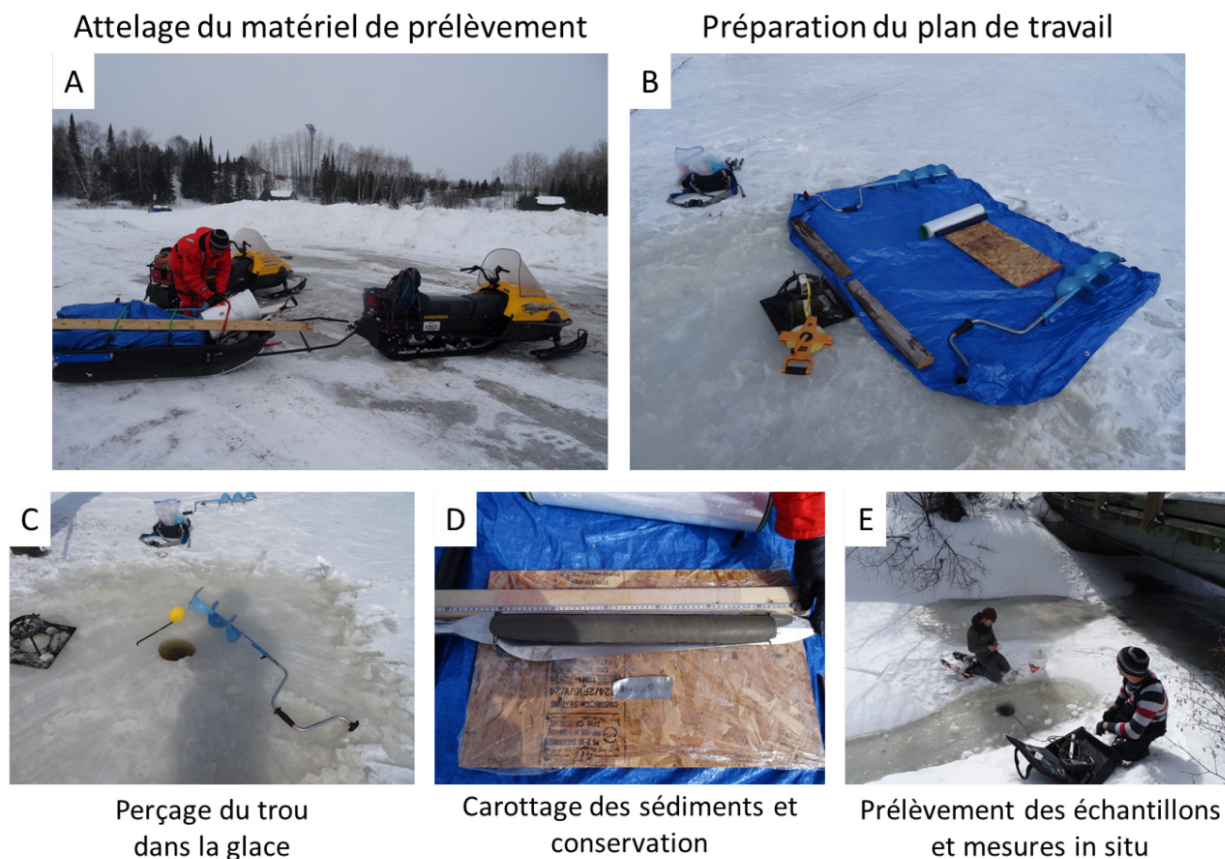


Figure 3.2 : Principales étapes de l'échantillonnage sous couvert de glace

Les prélèvements ont été réalisés à environ 30 cm sous la surface de l'eau au moyen d'une pompe immergée standard en PVC de marque *Tornado* alimentée par une batterie de 12V et reliée à un tube en PTFE pour effectuer le remplissage des bouteilles. Les échantillons ont été collectés dans des bouteilles de 1 L en HDPE, puis placés dans une glacière munie de blocs réfrigérant glace pour maintenir les échantillons à environ 4°C durant leur transport en laboratoire. Une fois en laboratoire, les échantillons nécessitant une préparation ont été filtrés au moyen de filtres de 0,45 µm en nitrate de cellulose  $[C_6H_7(NO_2)_3O_5]$  en utilisant un support de filtration en acier inoxydable. Les échantillons filtrés ont été conditionnés dans des tubes ICP de 10 mL pour analyse avant ajout d'un agent de conservation.

### 3.2.2.3 Analyses physicochimiques

Les analyses chimiques des eaux de surface incluent la mesure des paramètres physicochimiques *in situ* à savoir la température ( $T^{\circ}$ ), la conductivité électrique (CE), le pH, le POR et l'OD. Ces paramètres ont été mesurés sur le terrain à l'aide d'une sonde à paramètres multiples de modèle *YSI 556*. La détermination des concentrations des anions majeurs a été réalisée par chromatographie ionique (CI). Les concentrations des éléments traces métalliques ont été déterminées par ICP-AES et ICP-MS (spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif).

Le  $N-NH_3$  a été déterminé par distillation à la vapeur dans un milieu basique (dilution avec NaOH,  $pH > 12$ ) à partir d'échantillons acidifiés ( $H_2SO_4$ ,  $pH < 4$ ). La mesure de la concentration de  $N-NH_3$  a été prise à l'aide d'une électrode *ISE Orion ThermoFisher Scientific* haute performance pour ammoniac. L'électrode a été utilisée avec un multimètre *Thermo Scientific Orion Star A214 Benchtop pH/ISE*. Une membrane laissant passer seulement l'ammoniac gazeux permet à l'électrode de lire une valeur qui est affichée en mg/L  $N-NH_3$ . La détermination du COD a été effectuée par détection infrarouge selon la méthode MA-C-1.0 (CEAEQ, 2003). L'alcalinité et l'acidité ont été mesurées au moyen d'une titreuse automatique *Titrimo plus 870*. Pour l'alcalinité, une portion d'échantillon est titrée avec une solution d'acide sulfurique à 0,02 N jusqu'à un pH de 4,5. Pour l'acidité, une portion d'échantillon est titrée avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,02 N jusqu'à un pH de 8,3. Les valeurs obtenues sont exprimées en mg/L  $CaCO_3$ . Le Tableau 3.1 résume les conditionnements préalables nécessaires pour chaque analyse réalisée et les méthodes analytiques utilisées sur les échantillons d'eau de surface.

Tableau 3.1 : Préparation nécessaire à la réalisation des analyses chimiques

Analyse	Contenant	Agent de conservation	Filtration	Méthodes analytiques
Anions	Tube 10 mL	Aucun	0,45 µm	Chromatographie ionique (CI) utilisant un appareil Metrohm 881 Compact IC Pro
Azote ammoniacal (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	Tube 50 mL	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (200 µL)	0,45 µm	Ions ammonium mesurés avec une électrode ISE Orion 9512 HPBNWP
Carbone organique dissous (COD)	Tube 50 mL	HCl (400 µL)	0,45 µm	Oxydation par persulfate et rayons UV - dosage par spectrophotométrie infrarouge (MA-COT-1.0)
Métaux dissous	Tube 10 mL	HNO <sub>3</sub> (200 µL)	0,45 µm	Digestion acide (HNO <sub>3</sub> /Br <sub>2</sub> /HF/HCl) puis analyse du lixiviat par ICP-AES/ICP-MS utilisant un appareil Perkin Elmer Optima 3100 RL
Alcalinité	Tube 50 mL	Aucun	Non	Titration basique (MA. 315–Alc-Aci 1.0)
Acidité	Tube 50 mL			Titration acide (MA. 315–Alc-Aci 1.0)

### 3.2.2.4 Modélisation via PHREEQC

La modélisation géochimique (spéciation et saturation) est effectuée à partir des données de composition chimique des eaux de surface en utilisant le logiciel PHREEQC ainsi que la base de données thermodynamique WATEQ4F (Parkhurst et Appelo, 1999). Il s'agit d'un logiciel de modélisation qui permet de simuler des réactions chimiques et des processus de transport dans des eaux naturelles ou contaminées. Le programme est capable de simuler diverses réactions géochimiques dans un système notamment les phases de dissolution et de précipitation pour atteindre l'équilibre avec la phase aqueuse (Parkhurst et Appello, 2013). Cette fonctionnalité permet de l'utiliser comme programme de spéciation pour calculer les indices de saturation (IS) et la distribution des espèces. L'utilisation de ce logiciel de modélisation associée aux données chimiques et aux paramètres *in situ* est donc une piste intéressante pour déterminer avec quelles phases minérales l'eau est saturée ou non. Ainsi, les activités calculées numériquement pour les ions dissous dans une eau peuvent être combinées pour produire le produit d'activité approprié qui peut être comparé à la constante d'équilibre de solubilité pour indiquer le degré de saturation de l'eau pour chaque minéral considéré (Truesdell et Jones, 1974).

### 3.2.3 Échantillonnage de sédiments en suspension

On mesure les MES en prélevant un volume d'eau à une profondeur et dans un lieu donné pour ensuite filtrer l'échantillon en vue de calculer le poids en matières solides. Comparativement, les SES sont prélevés au moyen d'échantillonneurs dans lesquels l'eau et les sédiments qu'elle contient pénètrent à la vitesse d'écoulement du cours d'eau (CMME, 2011).

L'eau utilisée pour l'échantillonnage de MES est prélevée en suivant la méthodologie de prélèvement des eaux de surface décrite dans la section 1.2.2. Ceci à la différence qu'un volume d'environ 10 L d'eau est prélevé et stocké dans des chaudières pour être ensuite filtré le même jour que la réalisation des prélèvements. Afin de récolter les SES, un porte-filtre en acier inoxydable de 142 mm de diamètre de la marque *EMD Millipore* (No. YY3014236) équipé d'une pompe *Aquatec DDP 550 booster* alimenté par une batterie de 12V a été utilisé. La récolte des SES a été effectuée au moyen de filtres de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosité et de 142 mm de diamètre en nitrate de cellulose. L'intégralité du tubage utilisé pour la filtration est en PTFE.

La Figure 3.3 présente le montage à réaliser pour permettre la filtration des eaux de surface, échantillonner et récolter les SES.

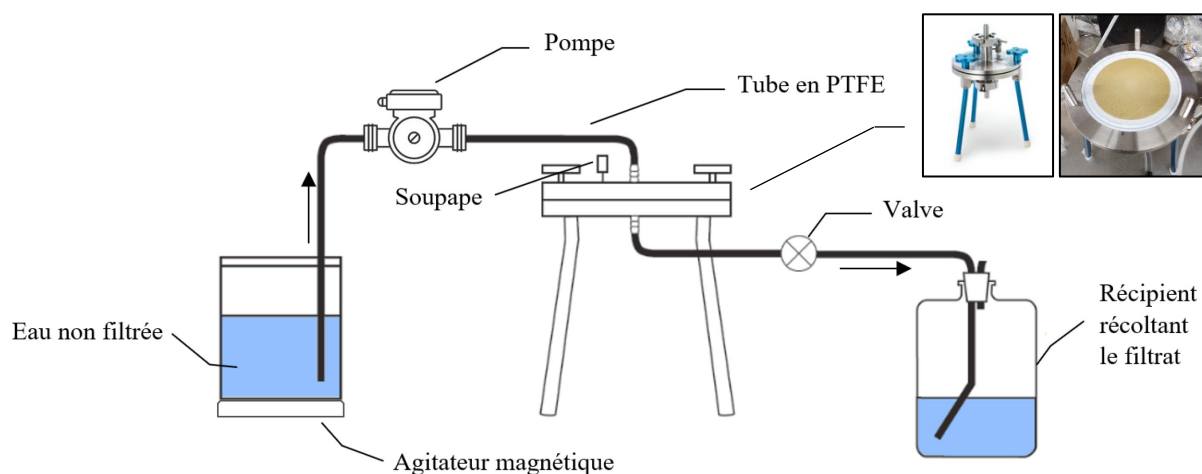


Figure 3.3 : Montage de filtration utilisé pour l'échantillonnage des sédiments en suspension

Après saturation, le volume filtré est noté et le filtre pesé et séché pendant 24 h à 60°C. Pesé de nouveau, le filtre est stocké dans des boîtes de pétries de 150 mm de diamètre en polystyrène transparent pour éviter toute altération de la surface du filtre. Les filtres ont ensuite été stockés à 4°C dans l'attente d'analyse chimique. La méthodologie utilisée pour la détermination de la masse de SES recueillis sur les filtres est décrite en section 3.2.4.3.

### 3.2.3.1 Digestion des filtres et analyses chimiques

Tous les échantillons de SES ont été filtrés en laboratoire via des filtres en nitrate de cellulose de 0,45 µm de porosité et de 142 mm de diamètre. Les SES ont été mis en solution en détruisant les filtres en nitrocellulose par « calcination humide » par ajout de  $\text{HNO}_3$  dans un creuset en platine à 70°C. Puis, une étape d'incinération à sec à 450°C, conformément à la méthode décrite dans l'étude de Pontér et al. (1992) et Burman et al. (1981), a été réalisée. Les cendres obtenues par calcination humide subissent par la suite une digestion au  $\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$ , le lixiviat obtenu est analysé par ICP-AES. La méthodologie de destruction/digestion employée est présentée à la Figure 3.4.

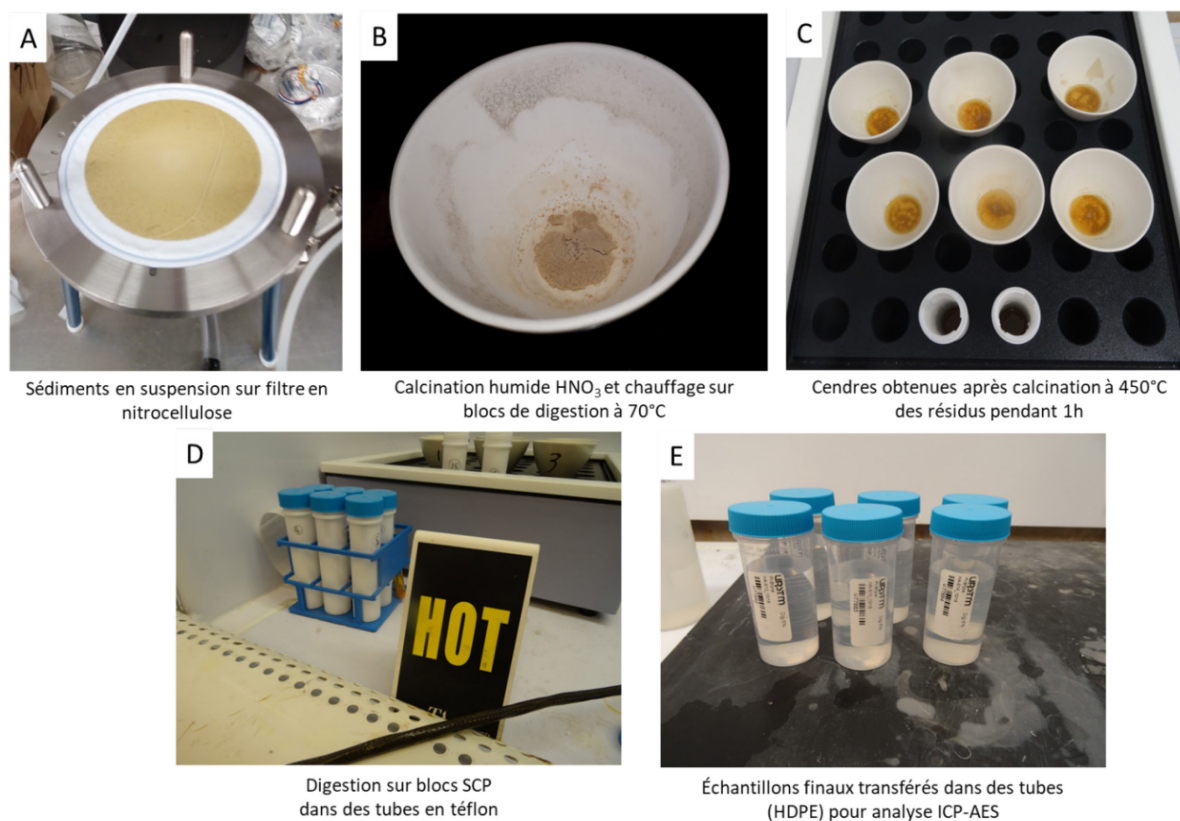


Figure 3.4 : Étape de destruction/digestion des filtres en nitrate de cellulose



### 3.2.4 Échantillonnage de sédiments de fond

Les échantillons de sédiments de fond ont été prélevés durant l'hiver sous la glace. La couverture de glace permet, en effet, de réaliser des carottages sur une surface stable idéale pour le prélèvement d'échantillons non remaniés.

#### 3.2.4.1 Condition de l'échantillonnage

Sur chaque site, un plan de travail destiné à manipuler et à conditionner les échantillons a été installé. Celui-ci est constitué d'une simple bâche, d'une planche de bois recouverte de film plastique pour assurer un support propre à la manipulation de l'échantillon et de planches de bois d'environ 6 cm de largeur sur 60 cm de longueur également recouverts de film plastique pour y déposer et conditionner les échantillons de façon sécuritaire pour leur transport. La profondeur de l'eau a été mesurée avant chaque prélèvement pour s'assurer que ce dernier débutera bien à partir de l'interface eau-sédiment.

#### 3.2.4.2 Équipement de carottage

Les prélèvements de sédiments ont été réalisés au moyen d'un *carottier russe*. La partie servant à recueillir l'échantillon est un demi-cylindre en acier inoxydable muni d'une pointe pleine que l'on enfonce manuellement dans les sédiments. Ce demi-cylindre est recouvert par une plaque fine dont l'un des bords est tranchant, et pivotant autour de son axe. Ainsi, le carottier est enfoncé en position fermée jusqu'à la profondeur de prélèvement désirée, soit environ 60 cm dans le cas présent. Puis, le demi-cylindre enfoncé dans les sédiments en position ouverte par une rotation du carottier de 180° est refermé par rotation en sens inverse, découpant ainsi un échantillon non remanié et l'emprisonnant derrière la plaque servant d'ancrage. Lorsque le prélèvement est terminé, le carottier refermé est remonté verticalement. Les connexions entre les rallonges, la poignée et le carottier comportent un pas de vis. La fermeture du demi-cylindre par une plaque au cours de la remontée des sédiments à la surface, permet de préserver les sédiments d'une éventuelle contamination par les couches sus-jacentes, et ainsi conserver au mieux le faciès de la carotte. La Figure 3.5 représente schématiquement le fonctionnement d'un carottier russe.

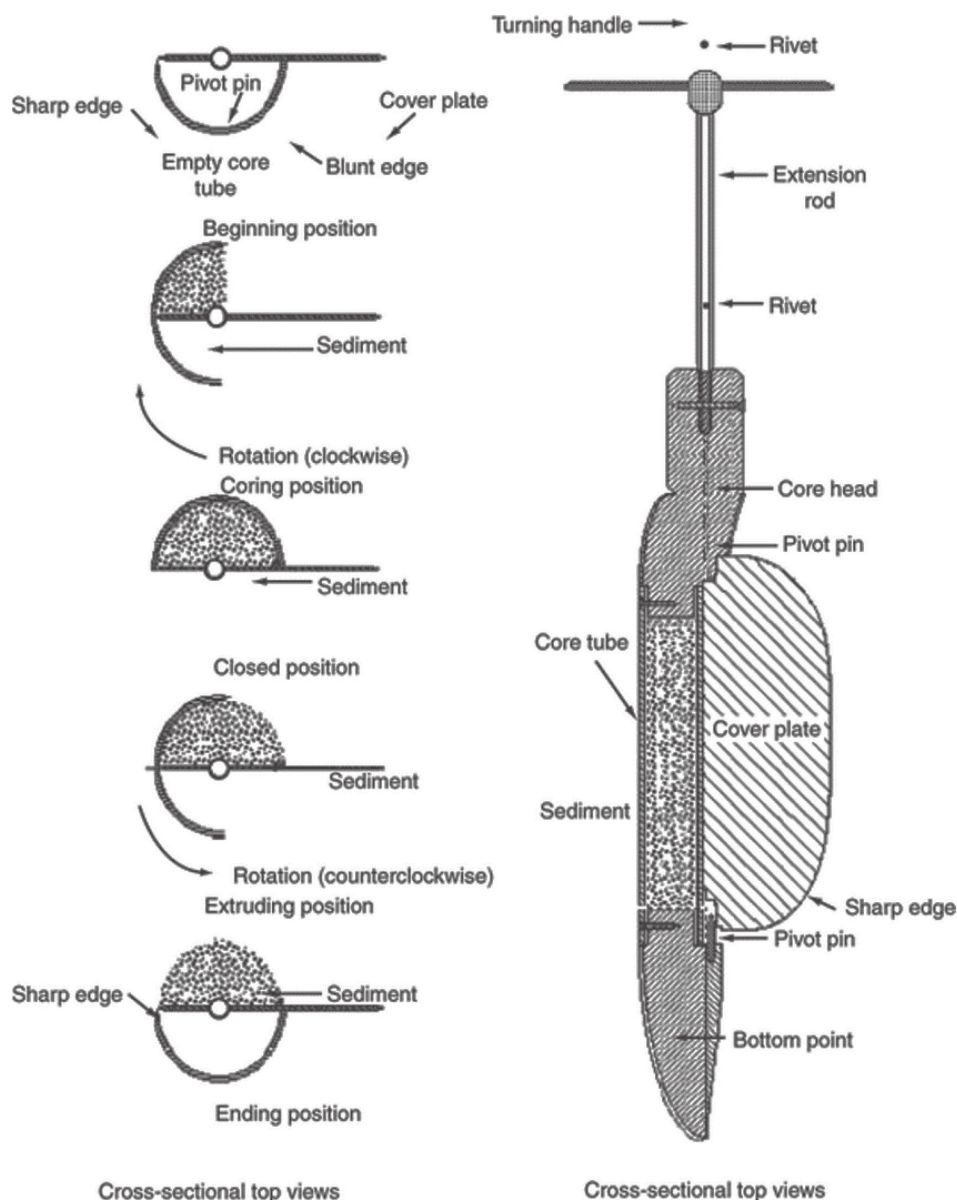


Figure 3.5 : Schéma de principe de fonctionnement du carottier russe (USEPA, 1999)

Ce type de préleveur est adapté aux sols très tendres (ex. argiles) uniquement. Le corps en acier inoxydable du carottier convient pour toutes les analyses et son large clapet garantit que rien ne se perd de l'échantillon. L'échantillonnage d'une carotte complète de sédiments de fond est réalisé à partir de l'interface eau-sédiments. Celle-ci est ensuite déposée sur une planche en bois et enveloppée dans du film plastique pour permettre son transport et s'assurer que l'échantillon demeure complètement intact pour l'interprétation des différents horizons prélevés. Les carottes sont identifiées ainsi que leur partie basse (B) et haute (H) puis stockée à une température de 4°C en attente d'analyse.



Figure 3.6 : Carottier utilisé pour les prélèvements et exemple de carottage obtenu

### 3.2.4.3 Détermination des solides en suspension

Le calcul de la masse de SES a été réalisé selon la méthode MA.115–S.S.1.2 de détermination des solides en suspension totaux et volatils : méthode gravimétrique (CEAEQ 2015). Cette méthode s'applique à la détermination des SES totaux dans l'eau potable, les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux usées. Deux types de filtres (porosité) peuvent être utilisés selon les besoins, soit des filtres de 1,2 µm, soit des filtres de 0,45 µm. Le domaine d'application pour la mesure des SES se situe entre 1 et 20 000 mg/L.

Les SES totaux sont retenus sur un filtre préalablement séché à 105°C et pesé. Les solides retenus sur le filtre sont séchés à 105°C, puis pesés de nouveau. Le poids des SES est obtenu en faisant la différence entre le poids du filtre et des solides séchés et le poids initial du filtre sec, tout en tenant compte du volume filtré. Les résultats sont exprimés d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{(A - B) \times 1\,000\,000}{E}$$

Où

C : concentration des solides en suspension dans l'échantillon (mg/L)

A : poids du filtre et des solides (g)

B : poids du filtre sec (g)

E : volume d'échantillon utilisé (mL)

1 000 000 : facteur de conversion en mL et L entre g et mg

### 3.2.5 Analyses géochimiques des sédiments par $\mu$ XRF

Les variations de concentrations élémentaires des sédiments le long des profils de carottes sont couramment utilisées en paléolimnologie pour interpréter les changements environnementaux, sédimentologiques et diagénétiques, les apports de pollution et pour aider aux études de corrélation (Croudace et al., 2006). Les scanners non destructifs intégrant l'analyse par micro-XRF ( $\mu$ XRF) fournissent des enregistrements des variations géochimiques à haute résolution pouvant être appliqués aux carottes de sédiments terrestres, marins, lacustres, de rivières et aux carottes de roches forées. L'utilisation de la  $\mu$ XRF permet d'obtenir une caractérisation géochimique détaillée initiale des carottes de sédiments. Cette approche permet de cibler les sections d'intérêt pour effectuer des analyses de plus grandes précisions telles que celles utilisant des méthodes bien établies et à destructions variables comme la FRX ou la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (Croudace et al., 2006). L'autre intérêt de l'analyse ITRAX est que certaines associations et tendances d'éléments sont considérées comme des indicateurs environnementaux importants. Les profils d'éléments affectés par les changements redox comme le Fe et le Mn peuvent, par exemple, fournir des informations sur l'évolution de la dynamique des conditions redox des lacs et des rivières (Davison, 1993; Davies et al., 2015).

#### 3.2.5.1 Principe de la micro-XRF

Les 6 carottes de sédiments échantillonnées sur glace au carottier russe ont été soumises à une analyse de leur composition chimique par  $\mu$ XRF. L'appareil utilisé est un scanner *ITRAX™ Core* développé par la société *Cox Analytical Systems*. Son principe de fonctionnement repose sur l'acquisition simultanée de microdensités (radiographie) et de variations de micro-composition (XRF) à l'aide de deux systèmes de détection de rayons X distincts. La source de rayons X est fournie à l'aide d'une anode tubulaire en molybdène. Ces rayons X sont passés dans une optique capillaire à faisceau plat (développée par *Cox Analytical Systems*) qui génère un faisceau de sections transversales rectangulaires de 22 mm x 100  $\mu$ m. Le rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon est mesuré à un angle de 45° par rapport au rayonnement X incident grâce à un détecteur à rayons X au Si. Le détecteur est mobile et se déplace sur l'échantillon, à distance constante, en suivant la topographie de l'échantillon. Ainsi, l'analyse est effectuée sans toucher la surface de l'échantillon et est totalement non destructive. Le traitement du signal digital permet d'obtenir une analyse chimique des sédiments par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie.

La résolution analytique est de 100 microns par pas de mesure, la dimension effective du point de mesure pour les analyses XRF est de  $0,1 \times \sim 4$  mm. La Figure 3.7 présente le schéma de principe du système ITRAX décrit par Croudace et al. (2006). La flèche horizontale montre la direction du mouvement incrémentiel d'un noyau et les flèches verticales indiquent les directions de mouvement du détecteur XRF.

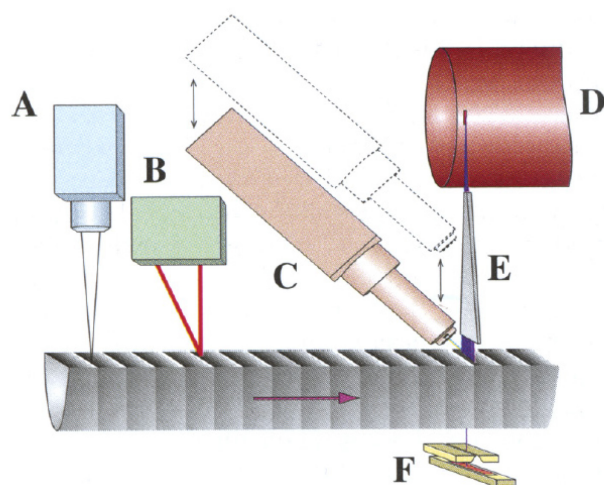


Figure 3.7 : Schéma de principe de fonctionnement du système ITRAX avec : caméra à ligne optique (A), système de triangulation laser (B), détecteur motorisé à XRF (C), tube à rayons X de 3 kW (D) , guide d'ondes à rayons X à faisceau plat (E) et caméra à rayons X et système à fente pour la caméra de ligne radiographique (F) (Croudace et al., 2006)

Préalablement à l'analyse, des images optiques sont obtenues via une caméra linéaire CCD de 640 pixels par ligne pour un champ de vision correspondant à 80 mm, 1 pixel représentant 100 microns dans le sens du balayage.

### 3.2.5.2 Acquisition des résultats

La mesure par  $\mu$ XRF permet d'afficher un spectre d'émission, c'est-à-dire le nombre total de photons X (émis par l'échantillon) reçu par le détecteur, qui est classé en fonction de l'énergie (E en keV) spécifique à chaque élément. Le principe repose sur le nombre de coups par seconde (cps) reçu par le détecteur pendant le temps d'acquisition de l'analyse « taux de comptage ». Cela s'exprime en intensité de pics pour chacun des éléments présents dans le sédiment, le spectre brut obtenu étant la courbe  $I=f(E)$  (intensité I du rayonnement en fonction de l'énergie E). Ensuite, pour chaque élément, les profils chimiques sont exprimés en « peak areas » (surface de pics), nécessaires

pour l'analyse semi-quantitative. Enfin, une réévaluation des spectres obtenus est effectuée. Cette étape a pour objectif l'établissement d'une courbe théorique, dite de réévaluation, s'ajustant le plus parfaitement possible au spectre somme « sumpsectra » qui représente la somme de tous les spectres acquis lors de l'analyse pour chaque carotte. Le logiciel d'analyse spectrale *Q-spec 8.6.0* a été utilisé pour effectuer la réévaluation des spectres, l'interface de ce dernier est présentée à la Figure 3.8. L'opérateur y sélectionne dans un tableau périodique les éléments à extraire des spectres X-ray.

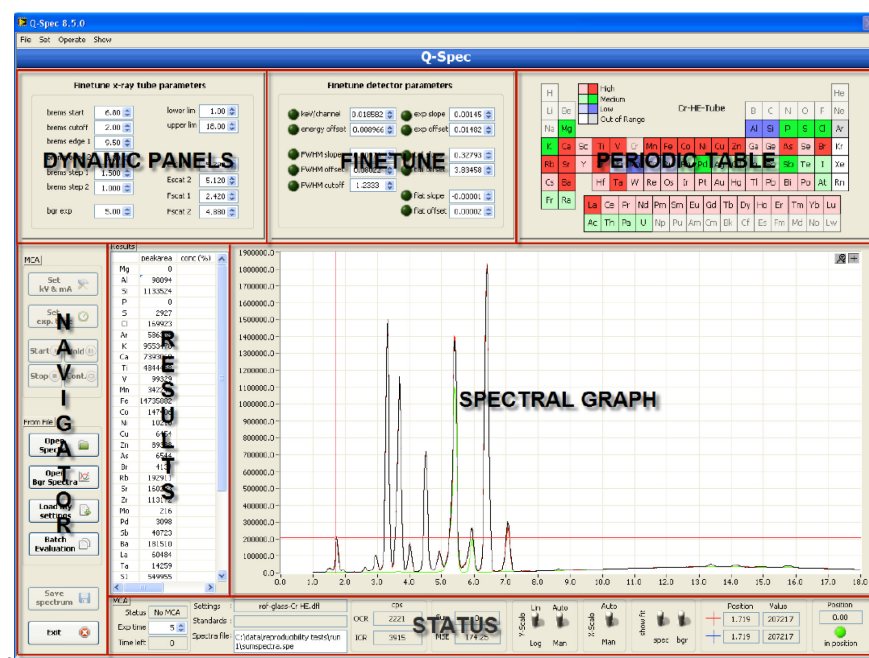


Figure 3.8 : Réévaluation des spectres XRF via le logiciel Q-Spec 8.6.0

### 3.2.5.3 Limite de détection et validité de l'analyse

Le rayonnement émis par l'échantillon à la suite du bombardement aux rayons X est caractéristique de l'atome excité et proportionnel au nombre d'atomes d'une espèce donnée dans l'échantillon. Si l'on suit cette logique, l'amplitude des pics dans le spectre XRF devrait, en théorie, être proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon (Richer et al., 2006). Mais selon Croudace et al. (2006), il faut considérer ces résultats comme étant semi-quantitatifs, car l'intensité (nombre de photons) mesurée est différente de l'intensité émise du fait de plusieurs sources d'erreurs (ex. impulsions trop rapprochées, caractéristiques physiques et préparations de l'échantillon). Cependant, de nombreuses études tendent à démontrer que si l'ITRAX détecte un élément, c'est que ce dernier est présent dans les sédiments (Croudace et al., 2006).



La capacité de détection des éléments par l'ITRAX va dépendre du numéro atomique de l'élément et du temps d'exposition aux rayons X. Certains éléments qui ont des raies proches les uns des autres peuvent voir les pics se chevaucher si les concentrations sont élevées. Il est alors difficile de les distinguer les uns des autres et d'établir la limite de détection avec précision. Cela arrive communément avec le Ba (superposé avec le Ti), le Cd, l'In, le Sn et le Sb (superposé avec le K et le Ca). La Figure 3.9 nous donne un ordre d'idée sur la limite de détection obtenue pour chaque élément.

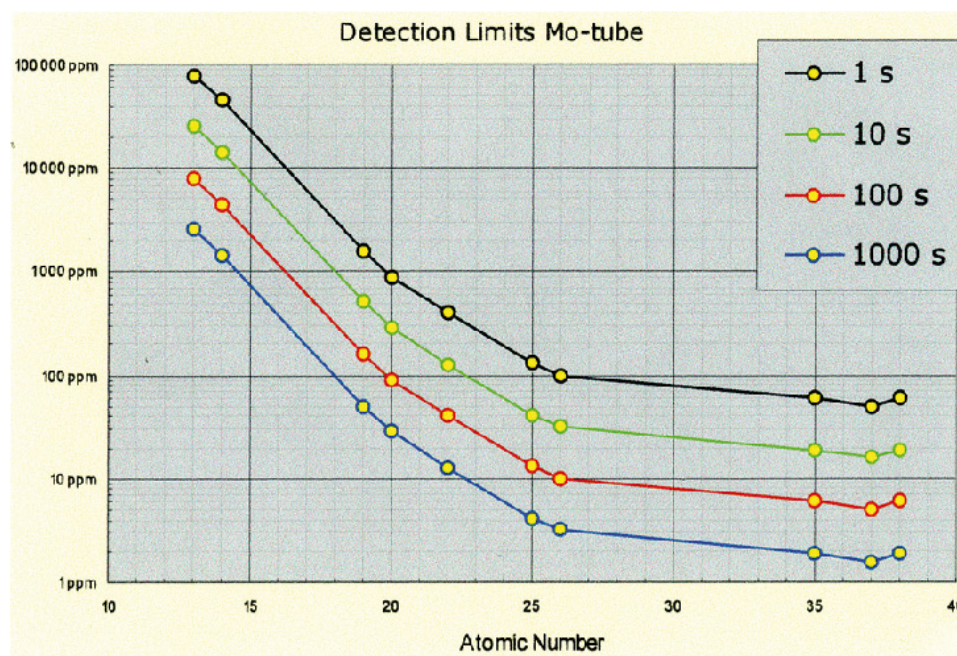


Figure 3.9 : Limite de détection obtenue en ppm en fonction du numéro atomique de l'élément et du temps d'exposition

Dans le cadre des analyses effectuées sur les carottes de sédiments issues de la rivière Harricana, le temps d'exposition était de 20 s par mm. Si l'on se réfère à la Figure 3.9 et au temps d'exposition utilisé pour les analyses réalisées sur les carottes de sédiments (20s/mm), la limite de détection pour le Mn est de 30 ppm. Dans le cadre de cette étude, le Mn était très faiblement concentré avec des concentrations moyennes de 0,05 ppm.

Cependant, il est important de rappeler que les résultats obtenus sont essentiellement d'ordre qualitatif. De plus, le volume analysé n'est pas connu, et à l'inverse de l'analyse ICP, l'analyse doit impérativement s'effectuer sur des échantillons humides. Ainsi, la surface de l'échantillon va avoir une grande incidence sur la qualité et la validité des résultats. Un temps d'exposition prolongé

peut permettre d'acquérir une meilleure limite de détection, mais risque d'assécher et donc d'altérer la surface de l'échantillon solide. Or, les trous, les fissures, les bosses, les surfaces rugueuses ou encore une surface inclinée diminuent l'intensité du signal et peuvent même empêcher le détecteur de se positionner correctement et ainsi générer des données invalides, quand la surface de la carotte est inégale ou montre des variations soudaines comme des crevasses (Coudrace et al., 2006).

La validité d'une analyse par scanner  $\mu$ XRF repose essentiellement sur deux paramètres. La réévaluation des spectres obtenue lors de l'analyse correspond à celle s'ajustant le plus parfaitement possible au spectre somme « sumpsectra » (Figure 3.8), qui est la somme de tous les spectres acquis lors de l'analyse. La courbe de réévaluation établie sur le spectre somme est obtenue en tenant compte de la valeur « MSE » (Mean square error) qui varie en fonction des éléments chimiques sélectionnés et en appliquant plusieurs ajustements relatifs aux paramètres du détecteur et du tube à rayons X. Pour que la réévaluation soit valide, la valeur « MSE » doit être le plus bas possible (plus petite différence entre les deux courbes).

De plus, la validité de chaque mesure réalisée est également confirmée de la manière suivante :

- « validity = 1 » : correspond à une analyse dont la topographie est régulière (informations fournies par le profileur), et pour laquelle le détecteur est capable de s'ajuster parfaitement avec la surface du matériel à analyser. La distance entre le détecteur et le sédiment est considérée constante autour de 0,5 cm. Les résultats XRF sont alors fiables.
- « validity = 0 » : La validité est égale à 0 lorsque l'écart est trop important entre le détecteur XRF et la surface du matériel à analyser. Les écarts de moins de 500 microns dans la topographie de surface n'impliquent pas une validité nulle de l'analyse. Par contre, au-delà de 500 microns d'écart, les résultats affichent une validité 0, l'utilisateur est alors averti d'une mauvaise qualité potentielle des résultats sur cet intervalle.

Dans le cadre de cette étude, les mesures ont pu être réévaluées avec une MSE inférieure à 1,5, ce qui peut être considéré comme étant une très bonne réévaluation. La validité était égale à 1 sur l'ensemble des analyses, hormis sur les quatre premiers mm analysés, où les échantillons étaient légèrement plus affaissés. Les résultats obtenus sur les carottes analysées peuvent donc être considérés comme valides et représentatifs des variations relatives de concentrations en Mn présent dans les sédiments, sans toutefois fournir des informations quantitatives précises sur les concentrations réellement présentes dans les sédiments.



À titre d'exemple, les résultats « bruts » acquis par  $\mu$ XRF avant leur normalisation sont présentés en Annexe B, où sont présents les paramètres « MSE » et « validity » précités.

En résumé, l'ITRAX peut être un substitut acceptable aux méthodes analytiques traditionnelles dans certains cas et pour certains éléments, mais, plus généralement, il sera utile pour acquérir des données indicatives pour les carottes conservées dans des dépôts avant l'échantillonnage destructif pour des investigations plus approfondies. Les systèmes de scanner par  $\mu$ XRF ne peuvent pas fournir une qualité de données comparable à celle d'autre méthode spectrométrique (ex. WD-XRF, ICP). Ceci en raison du faible volume d'excitation utilisé, du trajet de l'air et des effets de la minéralogie et de la composition de la matrice (taille des particules, porosité, teneur en eau et contenu en MO) qui peuvent affecter la détection d'un élément (Coudrace et al., 2006).

En rappel, le Mn est un élément qui a été couramment détecté dans les sédiments lors d'analyses par utilisant la  $\mu$ XRF via l'ITRAX (Marsh et al., 2011; Kylander et al., 2011; Corrella et al., 2012; Burn et Palmer, 2014).

Avant analyse, l'échantillon nécessite une préparation minutieuse. Les étapes de préparation d'une carotte peuvent être résumées ainsi - la surface de la carotte est légèrement grattée dans le but d'obtenir une surface lisse et régulière nécessaire à l'acquisition des données et aussi pour réaliser une analyse représentative de la composition interne de l'échantillon. La surface ayant pu être altérée chimiquement ou contaminée durant le transport et/ou le conditionnement.

1. La procédure standard d'ITRAX commence par le chargement des carottes de sédiments divisé sur un berceau horizontal. La numérisation est lancée à partir du logiciel et suit une séquence bien précise comprenant : Saisie des entrées pour définir la longueur du noyau à analyser ;
2. Le réglage de la tension et le courant d'excitation dans le tube à rayons X ;
3. Le lancement d'un balayage topographique en surface du noyau. Le balayage topographique est réalisé par rapport à un plan de référence horizontal et est utilisé pour garantir que tout positionnement ultérieur du détecteur de radiofréquence ne provoque pas de collision du détecteur avec la surface des sédiments et surtout, que la distance détecteur-échantillon soit surveillée et reste constante (Coudace et al., 2006). À la suite de cette analyse initiale, la carotte est automatiquement ramenée à sa position de départ.



Figure 3.10 : Scanner ITRAX™ Core de Cox Analytical Systems

L'analyse suit ensuite une procédure d'acquisition incrémentale de profils élémentaires de fluorescence X. Après acquisition des données (exprimées en ppm) et réévaluation, les résultats de chaque spectre sont normalisés en les divisant par les « cps ». C'est le nombre par seconde de coups reçus par le détecteur pendant l'analyse d'une zone en particulier. Ils correspondent aux outputs count rate : OCR (photons réémis par l'échantillon et captés par le détecteur). Ce n'est pas lié à un élément en particulier, c'est pour tout le spectre d'acquisition.

La Figure 3.11 résume la méthodologie de caractérisation et d'analyses menées sur les échantillons prélevés en milieu naturel. Le Tableau 3.2 récapitule l'ensemble des analyses et essais effectués dans le cadre du projet.

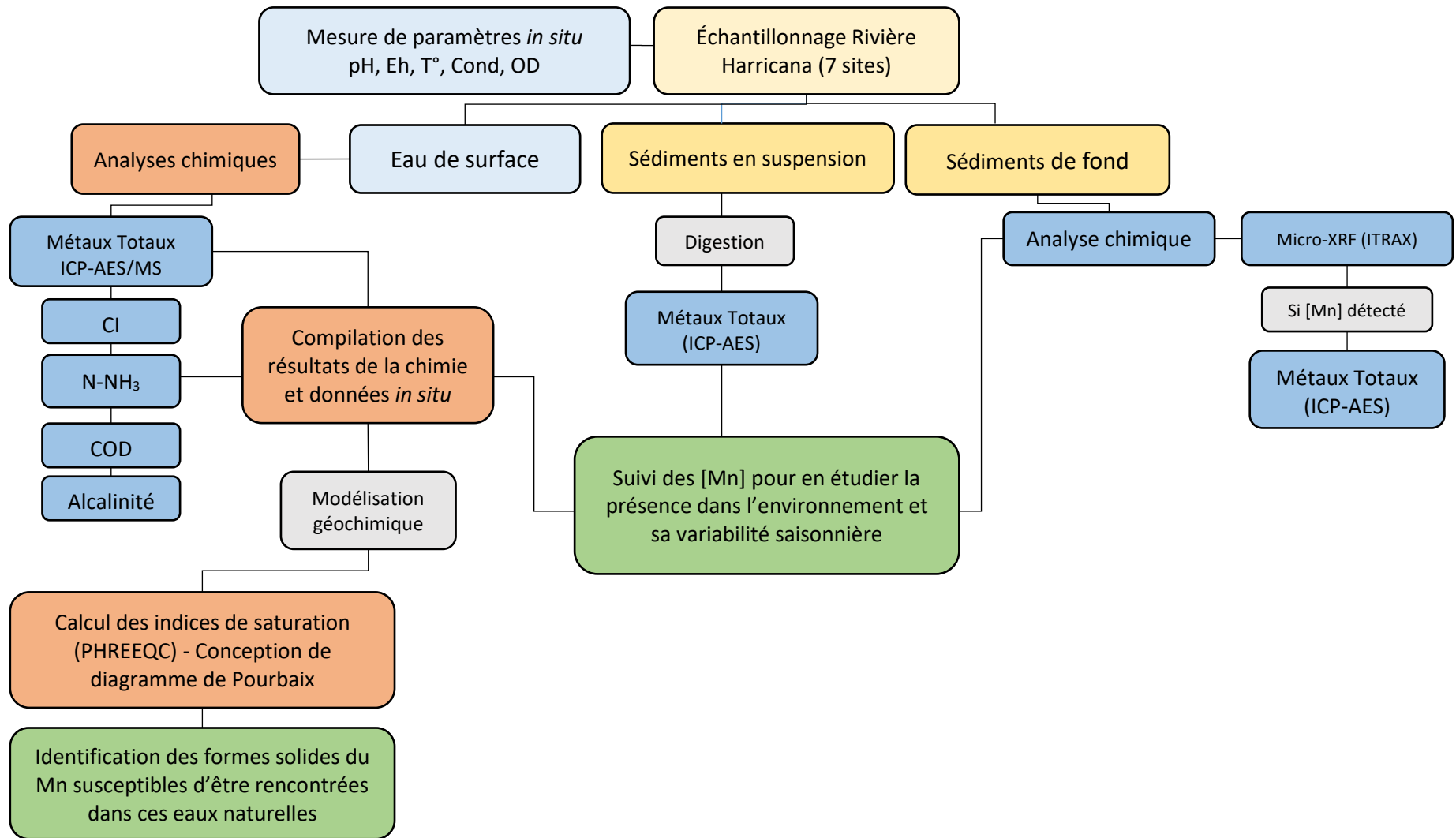


Figure 3.11 : Représentation schématique de la méthodologie de caractérisation et d'analyses menées sur les échantillons naturels

Tableau 3.2 : Synthèse des analyses et tests effectués sur l'ensemble des échantillons étudiés

Paramètres mesurés		Objectifs	Méthodes	Matériels	Échantillons analysés
Physicochimiques	Azote ammoniacal (NH <sub>3</sub> -N)	Utiliser la composition chimique des eaux de surfaces pour la modélisation géochimique (spéciation et saturation)	Distillation à la vapeur dans un milieu basique (dilution avec NaOH, pH > 12) d'échantillons acidifiés (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH < 4).	Électrode ISE (Orion 9512 HPBNWP)	ES
	Alcalinité (mg CaCO <sub>3</sub> /L) titrée au H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,02 N		Méthode titrimétrique automatisée MA. 315–Alc-Aci 1.0	Titreuse automatique Titrino plus 870	ES
	Acidité (mg CaCO <sub>3</sub> /L) titrée au NaOH à 0,02 N				ES
	Conductivité électrique (µS/cm)		Mesure par électrode	Sonde à paramètres multiples de modèle YSI 556	ES
	pH		Solide (ratio 1 :10) (ASTM, 1995) et/ou liquide		ES / SPT
	Potentiel d'oxydoréduction (POR) (mV)		Mesure par électrode POR		ES / SPT
	Carbone organique dissous (COD)	Caractériser chimiquement les solides post-traitements	Oxydation par persulfate et rayons UV - dosage par spectrophotométrie infrarouge (MA-COT-1.0)	Laboratoire externe	ES
	Carbone total (CT) et Soufre total (ST)		Méthode MA.310–CS 1.0 (CEAEQ, 2006) par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge	Analyseur ELTRA CS-2000 Carbon/Sulfur determinator équipé d'une fournaise à induction	SPT
	Concentration métaux totaux sur liquide (mg/L) et lixiviat (mg/kg)		Plasma à couplage inductif (ICP)-Spectroscopie d'émission atomique (AES)	Perkin Elmer Optima 3100 RL	ES / SPT / SF
	Sulfates (mg/L)		Chromatographie ionique (AFNOR, 1986)	Metrohm 881 Compact IC Pro	SPT / ES
Minéralogiques	Métaux totaux sur sédiments en suspension	Étudier l'occurrence et la répartition du Mn dans les sédiments	Digestion par « calcination humide au HNO <sub>3</sub> à 70°C puis incinération à sec à 450 °C puis digestion des cendres HNO <sub>3</sub> /Br <sub>2</sub> /HF/HCl avant analyse ICP-AES	Perkin Elmer Optima 3100 RL	SES
	Données géochimiques de phase solides		Microfluorescence X par radiographies de haute résolution	ITRAX™ Core Scanner	SR
Essais de lixiviation	Identification des phases et de leur structure par analyse d'image et analyse élémentaire	Effectuer l'analyse élémentaire et évaluer les formes chimiques des précipités : (oxy)hydroxydes, carbonates, sulfures et silicates	Microscopie à balayage avec Énergie dispersive des rayons X (MEB-EDS)	MEB-EDS HITACHI S-3500N	SPT
	Identification et quantification des phases minérales		Diffraction de rayons X (DRX)	DRX Bruker AXS D8 advance selon la méthode des poudres	SPT
Essais de lixiviation	Lixiviation des métaux en contact avec l'eau à pH neutre	Étudier le potentiel de lixiviation du Mn en contact avec l'eau (pH~7).	Lixiviation à l'eau, Centre Technologique des Eaux Usées (CTEU-9)	Selon la méthode	SPT
SPT : Solide post-traitement (dolomite mi-calcinée + calcite) ; ES : eau de surface ; SES : sédiment en suspension ; SF : Sédiments de fond					

## CHAPITRE 4    ARTICLE 1 : MANGANESE REMOVAL MECHANISMS AND GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF RESIDUES FROM PASSIVE TREATMENT OF MINE DRAINAGE

Bryce Le Bourre, Carmen M. Neculita, Lucie Coudert and Éric Rosa

Cette section présente un article, soumis pour publication potentielle dans la revue scientifique *Applied Geochemistry* le 26 novembre 2019. Il vise à répondre aux deux premiers objectifs spécifiques du projet énoncés à la section 1.3, soit : i) déterminer et caractériser les formes du Mn présent dans des résidus issus du traitement du DM ; ii) évaluer les mécanismes de mobilisation et d'immobilisation du Mn dans le DM.

### Abstract

The efficient removal of Mn in passive treatment systems poses challenges due to the wide field stability of dissolved Mn(II) species, which require higher Eh and pH (> 8) for Mn oxides (MnO) formation with much slower oxidation kinetics than Fe. In the present study, physicochemical and mineralogical characterization of 4 residues from passive post-treatment of mine drainage (MD), as well as static leaching tests (CTEU-9), were performed to assess the mechanisms that govern Mn immobilization during the MD treatment and post-treatment stability of residues. Samples consisted of half-calcined dolomite, collected from 3 laboratory column reactors that treated Mn in MD. The first residue originated from real acid mine drainage treatment (R-AMD; pH 2.4; 623 mg/L Fe; 22 mg/L Mn), the second from real contaminated neutral drainage (R-CND; pH 6.7; 0.6 mg/L Mn) and the third from synthetic CND (S-CND; pH 6.8; 47 mg/L Mn). A sample of calcite (CAL) was also collected in an oxic limestone drain that treats real AMD (pH 4.1; 10.2 mg/L Fe; 12.4 mg/L Mn) on a closed mine site. Results of mineralogical analysis showed that Mn was immobilized in all samples in the form of MnO. Moreover, in R-AMD residues from column experiments, Fe and Al concentrations almost doubled, while Mn removal was inefficient. Regarding S-CND residues, high concentrations of Mn were immobilized (> 7.6 vs. 1 g/kg, initially). Mineralogy of R-AMD residues also showed that Fe precipitated mainly in the form of Fe-(oxy)hydroxysulfates, coating the dolomite. The findings confirm that half-calcined dolomite seems effective for the treatment of Mn in S-CND. However, the inhibitory role of Fe remains a

barrier of Mn treatment in AMD. Also, when metal(loid)s in eluates were below the threshold limits, the pH of R-CND (11.1) and S-CND (10.5) residues no longer met the discharge criteria.

**Keywords:** manganese, mine drainage, passive treatment, post-treatment residues

## 4.1 Introduction

The mining industry produces large volumes of solid and liquid waste, including mine drainage (MD). MD is generated by the natural oxidation of reactive minerals incurred by their prolonged exposure to oxygen and water. The resulting contaminated water is characterized by variable pH and concentrations of metal(loid)s and sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) that can exceed discharge criteria. More precisely, mine sites are most often generators of AMD ( $\text{pH} < 6$ ) or of CND ( $\text{pH} 6\text{--}9.5$ ) (Nordstrom et al., 2015). Mn, a frequent contaminant in MD, is common in sulphide and coal mining, where concentrations vary from in 0.02 to 352 mg/L (Neculita and Rosa, 2019). The high concentrations of Mn in some MD result from the abundance of Mn-bearing minerals exploited by mining, while the usually low Eh-pH ( $\text{pH} < 5$ ) conditions in the MD can promote the prevalence of an ionic form of Mn(II) (Mariner et al., 2008). The wide field of stability of dissolved Mn(II) species under typical pH and Eh conditions of surface waters means that this contaminant has a high mobility in the receiving aquatic environments (Brandhuber et al., 2013).

With chronic overexposure, Mn is easily concentrated in the brain and may cause irreversible neurological syndromes such as Parkinson's disease (Crossgrove and Zheng, 2004). According to several studies identified by the World Health Organization (WHO), concentrations of 1 mg/L or more of dissolved Mn can have toxic effects on freshwater organisms (Howe et al., 2004). The WHO fixed a Mn reference value of 0.4 mg/L in drinking water based only on aesthetic criteria for the consumer (Tobiason et al., 2016). Several studies suggest that chronic exposure to Mn concentrations lower than the WHO value could pose significant risks to young children's health (Bouchard et al., 2006; Ljung and Vahter, 2007). As proof of an awareness of the potential toxicity of Mn, Health Canada reduced the maximum acceptable concentration (MAC) for total Mn in drinking water to 0.12 mg/L in May 2019 (Health Canada, 2019). Thus, Mn, as well as Fe and Al,

are major contaminants in MD, and represent a significant global environmental challenge (Neculita and Rosa, 2019).

Mn was proven to be challenging to remove due to the wide stability of dissolved Mn(II) form, at acidic ( $\text{pH} < 5$ ) and alkaline  $\text{pH} (> 8)$  and under reductive conditions. In addition, the two main mechanisms of Mn removal (sorption and precipitation) depend on the content of competitor ions, which can greatly limit the efficiency of Mn removal. Furthermore, the subsequent reductive dissolution of newly formed solids can cause the release of Mn(II) back into water (Robinson-Lora and Brennan, 2011). Hence, the complexity of Mn chemistry is a major constraint in the design of passive treatment systems for the removal of Mn (Johnson, 2003). The presence of Fe at a molar ratio  $\text{Fe/Mn} > 4/1$  inhibits Mn precipitation (Hallberg and Johnson, 2005; Skousen et al., 2017). The precipitation of Fe at acidic pH ( $\text{pH} > 3-3.5$ ) and the slow kinetics of Mn(II) abiotic oxidation by oxygen ( $10^6$  times slower than Fe(II) at pH 8 and  $25^\circ\text{C}$ ) greatly favors the preferential precipitation of Fe over Mn (Morgan, 2000). However, the presence of ion competitors can still limit the removal efficiency of dissolved Mn(II) (Tebo et al., 2004). The reductive dissolution of Mn oxides may occur because Fe(II) can be adsorbed by oxides and use the Mn solid already formed as electron acceptors for Fe(III) oxidation, whereas Mn is reduced and resolubilized to Mn(II) form (Karathanasis et al., 2010).

Hence, for more effective Mn removal, treatment must be performed after removal of Fe or other competitors (Skousen et al., 2017). Abiotic treatment of MD, based on acidity neutralization and metal precipitation via alkaline materials, is the most common strategy for Mn removal (Hallberg and Johnson 2005; Ayora et al., 2013; Luan and Burgos, 2019). Several studies on passive treatment concluded that stable  $\text{MnO}_2$  formed in circumneutral, well-oxygenated waters (Rose et al., 2003; Tan et al., 2010; Luan and Burgos, 2019). If carbonate is not limited, the Mn can also precipitate in form of rhodochrosite under alkaline conditions ( $\text{pH} > 8$ ), although these conditions remain difficult to achieve and sustain in passive MD treatment (Robinson-Lora and Brennan, 2011). In Mn removal, the use of raw alkaline materials is limited by the exhaustion of their long-term neutralizing potential. Besides, these materials do not allow the maintenance of a pH above 8 over time rather, pH values stay around 6 (Calugaru et al., 2018), which may hamper the process of precipitation and can cause the reductive dissolution of Mn (Neculita and Rosa, 2019). In the last two decades, researchers have prioritized the modification of readily available materials to improve sorption, neutralizing capacity and alkalinity generation (Calugaru et al., 2018). More

recently, however, treatment of Mn by the half-calcined dolomite in continuous flow column reactors was reported from synthetic CND (46.14 mg/L Mn), as well as real AMD (Fe/Mn ratio of 1/10) and real CND (0.645 mg/L Mn) (Calugaru et al., 2019). In synthetic CND, Mn removal was  $\geq 95\%$  after 225 days. In real CND, Mn concentrations decreased by  $> 90\%$  after 176 days. Notably, for the 2 effluents tested, the pH was above 8 for the duration of the testing and favoured Mn precipitation. In real AMD, after one week, Mn was no longer treated, whereas Fe was still treated even after 8 weeks. Consequently, although Mn treatment in MD using half-calcined dolomite showed promising results, the mechanisms governing the Mn immobilization process require further research (Neculita and Rosa, 2019). In this context, the objective of the present study is to conduct a comparative evaluation of Mn removal mechanisms and the leaching potential of Mn from natural (calcite) vs. modified neutralizing materials (half-calcined dolomite) in abiotic (non-inoculated) treatment systems. Hereafter, the acronyms R-AMD, R-CND and R-CND refer to the tested effluents, whereas "residues" refers to post-treatment solids. The final aim is to characterize the solid surface formed during Mn treatment from MD to better define treatment parameters for Mn removal from mine water.

## 4.2 Materials and methods

The study was performed on two different solid residues. The first consisted of half-calcined dolomite collected from three column reactors that treated Mn in MD under laboratory conditions. The three column reactors were constructed of PVC pipes (diameter: 4 cm; height: 20 cm; volume: 1005 cm<sup>3</sup>), filled with 203 g of half-calcined dolomitic rocks (diameter: 10 mm), and used for the treatment under continuous flow of three MD qualities (Table 4.1): a real AMD (R-AMD) as well as real (R-CND) and synthetic (S-CND) contained CND. More details of the column reactors' setup and operation can be found in Calugaru et al. (2019). The main objective of the column treatment tests was to assess the Mn removal capacity of half-calcined dolomite in the presence or absence of Fe, in synthetic and real MD. The laboratory tests lasted 57 days (R-AMD), 225 days (S-CND) and 176 days (R-CND). A sample of calcite (CAL) from a real passive treatment of MD at a closed mine site was also collected.



Tableau 4.1 : Composition of the 3 MD used in column passive treatment systems in the laboratory

Parameters	Unit	Composition of MD at the column entry			Composition of MD at the column output		
		R-AMD	S-CND	R-CND	R-AMD	S-CND	R-CND
pH	-	$2.4 \pm 0.2$	$6.8 \pm 0.6$	$6.7 \pm 0.86$	$5.4 \pm 1.7$	$8.3 \pm 0.84$	$8.1 \pm 0.67$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	g/L	$36 \pm 57$	$0.151 \pm 237$	$3.6 \pm 5.5$	$15 \pm 23$	$0.149 \pm 228$	$3.5 \pm 5.4$
Al	mg/L	$274 \pm 27$	$0.02 \pm 0.014$	$0.3 \pm 0.26$	$137 \pm 129$	$0.02 \pm 0.013$	$0.4 \pm 1.37$
Cu	mg/L	$2.3 \pm 0.32$	$0.04 \pm 0.03$	$0.05 \pm 0.02$	$1.6 \pm 0.33$	$0.03 \pm 0.04$	$0.1 \pm 0.12$
K	mg/L	$0.6 \pm 0.26$	$4.4 \pm 8.9$	$7.2 \pm 4.55$	$2.9 \pm 4.08$	$6.9 \pm 23.6$	$6.7 \pm 4.46$
Fe	mg/L	$623 \pm 0.26$	$0.04 \pm 0.03$	$0.05 \pm 0.05$	$123 \pm 244$	$0.05 \pm 0.07$	$0.3 \pm 1.09$
Mg	mg/L	$246 \pm 20.5$	$0.7 \pm 1.3$	$105 \pm 13$	$567 \pm 167$	$20 \pm 6$	$118 \pm 20.7$
Mn	mg/L	$22 \pm 1.9$	$47 \pm 4$	$0.6 \pm 0.2$	$23 \pm 1.9$	$1.4 \pm 1.1$	$0.05 \pm 0.06$
Ni	mg/L	$0.5 \pm 0.05$	$0.03 \pm 0.02$	$0.05 \pm 0.03$	$0.5 \pm 0.054$	$0.04 \pm 0.03$	$0.05 \pm 0.05$
Zn	mg/L	$1.05 \pm 0.13$	$0.10 \pm 0.04$	$0.2 \pm 0.18$	$1.2 \pm 0.29$	$0.03 \pm 0.03$	$0.2 \pm 0.21$

Results are expressed as mean  $\pm$  1 standard deviation

#### 4.2.1 Half-calcined dolomite: characteristics and sampling

The dolomite [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] used for MD treatment testing originated from Temiska Silice (Saint-Bruno-de-Guigues, Québec, Canada); its purity was of 87%. Its thermal modification consisted of half-calcination using a furnace (*Thermolyne*<sup>TM</sup>) at 750°C for 1 h. The product of the thermal decomposition of dolomite contained 7% calcium carbonate (calcite [CaCO<sub>3</sub>]) and 54% magnesium oxide [MgO] (Calugaru et al., 2016). The modification produced a new material with more porous structure and increased specific surface area, 7 times higher than the initial value (Table 4.2). This led to a significant improvement in the removal of metal(loid)s, and improved the neutralization capacity of raw dolomite. The physicochemical parameters (particle size, specific surface area, paste pH, pH<sub>PZC</sub>) and the mineralogy of the half-calcined dolomite were evaluated in another study, as presented in Table 4.2 and Table 4.6 (Calugaru et al., 2016).

Tableau 4.2 : Physicochemical characteristics of initial and modified dolomite

Parameter	Initial	Modified
Specific surface (m <sup>2</sup> /g)	0.6	4.2
pH	7.9	11.6
pH <sub>PZC</sub>	9.6	11.1

The solids were preserved in a freezer prior to sampling. The residues in the 3 columns were halved lengthwise, from bottom to top, to sample the solids trapped inside (Figure 4.1). The sampling was based on visual observations. The solids with the most apparent precipitates on their surface were selected and conserved for the physicochemical and mineralogical characterization.

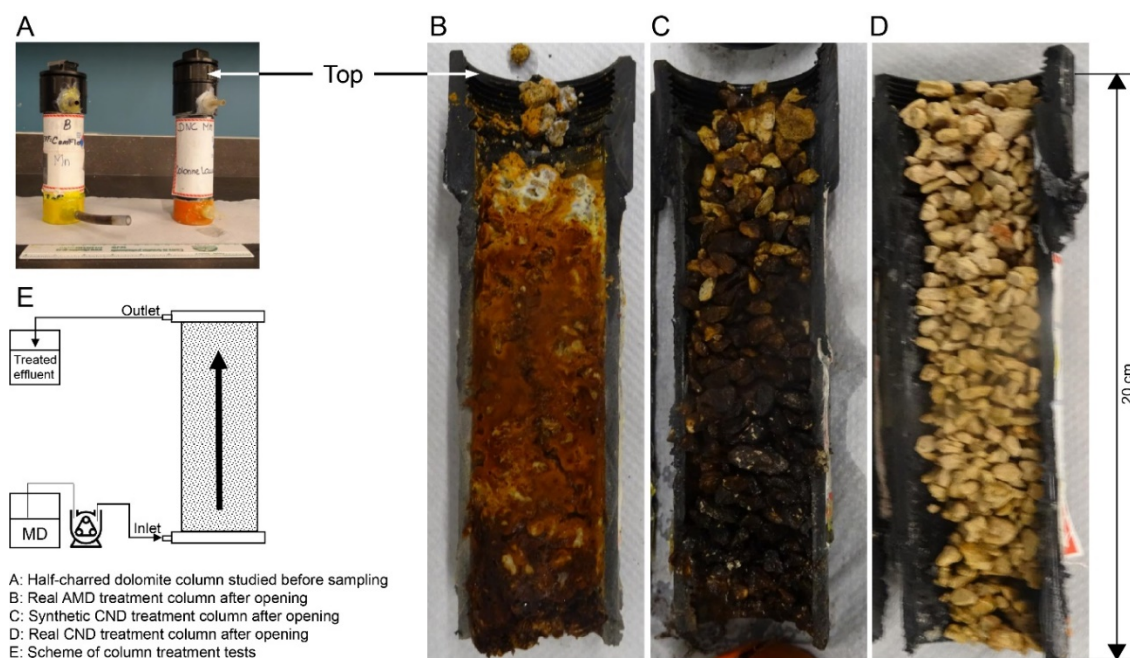


Figure 4.1 : Half-calcined treatment columns studied before and after opening

### 4.2.2 Calcite sampling

The calcite sample was collected on a closed mine site in the region of Abitibi-Témiscamingue, Québec, Canada. The sample originated from a passive treatment system consisting of an oxic limestone drain (constructed and in operation since 2012) used to treat R-AMD (Table 4.3). It was selected based on the presence of a blackish precipitate that had accumulated on the surface of calcite rocks, which may result in Mn immobilization in the form of (oxy)hydroxides. The collected sample consisted of a calcite rock with a diameter of approximately 10 cm.

Tableau 4.3 : Average composition (October 2012 to September 2019) of MD treated using the real passive treatment system

Parameters	Units	N*	Values
pH	-	40	$4.1 \pm 0.75$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	g/L	32	$0.9 \pm 348$
Al	mg/L	28	$0.7 \pm 0.69$
Ca	mg/L	27	$118 \pm 54$
Cu	mg/L	40	$0.006 \pm 0.005$
K	mg/L	20	$1.3 \pm 0.57$
Fe	mg/L	39	$10.2 \pm 16.4$
Mg	mg/L	39	$131 \pm 60.57$
Mn	mg/L	39	$12.4 \pm 6.35$
Ni	mg/L	39	$0.02 \pm 0.012$
Zn	mg/L	37	$0.03 \pm 0.02$

Results are expressed as mean  $\pm$  1 standard deviation; \*N: number of samples

### 4.2.3 Sample preservation

Prior to their analysis, all solids were stored at temperature  $< -2^{\circ}\text{C}$ , and carefully identified and sealed in sterile polyethylene sample bag (*Whirl-Pak*®, B01196WA) to avoid further alteration. To meet the granulometric requirements for some chemical and mineralogical analyses as well as the leaching tests, a pulverization step was necessary for some of the samples. For this pulverization step, a planetary pulverisette (*Fritsch*) was used to reduce the samples' grain size to the criteria required for ICP-AES ( $< 2\text{ mm}$ ) and CTEU-9 ( $< 150\text{ }\mu\text{m}$ ) analysis. To determine the geochemical stability of the solids, physicochemical [metals and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> content, by ICP-AES; carbon/sulfur (C/S) content by induction furnace] and mineralogical [mineralogical composition, by X-ray diffraction (XRD)] characterization as well as leaching tests [CTEU-9] were performed. The physicochemical analyses aimed to determine the characteristics of the solid samples and to quantify the immobilized contaminants. Mineralogical analysis aimed to determine the chemical form of the precipitates and the amorphous and/or crystalline phases of the minerals. Leaching tests were used to assess the potential mobility of Mn and other contaminants associated with the solids.

### 4.2.4 Physicochemical characterization

The physicochemical characterization of the dolomite samples was conducted with homogenous mixture samples (top, middle, bottom) from each residue (R-AMD, R-CND, and S-CND) collected from each column. The paste pH and concentrations of total sulfur (TS), total carbon (TC), S<sub>sulfate</sub>

( $\text{SO}_4^{2-}$ ) and metals were determined. For the paste pH, the D4972-95a method was used (ASTM, 1995). The pH measurements were realized in deionized water using a solid/liquid ratio of 1/10 with an Accumet Excel XL60 pH-meter (Fisher Scientific) equipped with pH electrode Orion® GD9156BNWP (Thermo Scientific) (relative accuracy  $\pm 0.02$ ). The TC and TS were analyzed in an induction furnace (*ELTRACS-2000 C/S*) by combustion according to the method MA.310, CS 1.0 (CEAEQ, 2013). The detection limits (DL) for TC and TS contents determination were 0.009 and 0.05% w/w, respectively. The  $\text{SO}_4^{2-}$  analyses were realized by ICP-AES following extraction with a 40% hydrochloric acid (HCl) solution, according to the method MA.303 - Anions 1.1 (CEAEQ, 2016). Following drying (24 h, at 60°C) and homogenization of the samples (150  $\mu\text{m}$ ), an acidic digestion ( $\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$ ) was carried out to solubilize the minerals in the samples. The chemical composition of the digestate was analyzed by ICP-AES (Perkin using Elmer Optima 3100 RL). The elemental analyses concerned 26 elements but only those with values  $> \text{DL}$  were presented. The DL for Al, Ca, Cu, K, Fe, Mg, Mn, Ni and Zn were respectively, 60, 60, 10, 1, 10, 15, 5, 5 and 55 mg/kg. To evaluate the potential precipitation of secondary minerals during leaching tests, saturation indices (SI) were calculated on the eluate collected after the CTEU-9 tests using the geochemical equilibrium code Visual MINTEQ, version 3.0 (KTH, 2013).

#### 4.2.5 Mineralogical characterization

The first mineralogical characterization was carried out using scanning electron microscopy (SEM) equipped with the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) probe, for the identification of mineral phases and physical structures by images and elemental analyses. The equipment used was a SEM HITACHI S-3500N with a spectrometer EDS of silicon drift detector (SDD) X-Max (20  $\text{mm}^2$ ) from Oxford Instruments. The EDS probe allowed us to achieve punctual elemental chemical analysis (micro-analyze) and elementary cartography by X-mapping the observed residues. The  $e^-$  beam voltage was 20 kV, with an amperage of 140  $\mu\text{A}$ , a pressure of 25 kPa for a work distance of 15 mm for DL of 1%. The image, the chemical composition and the elemental map were recorded with a data processor INCA (Oxford Energy 450). The chemical analyses and spatial resolution were obtained with SEM by recovering the two signals produced by the interaction between the  $e^-$  beam and residues samples. The analyses and images were carried out in backscattered electrons (BSE) detection mode to highlight the mineral phases with a high Z atomic number. This technique is used to obtain an image of atomic densities of phases included

in the sample by chemical contrast. For this purpose, four polished sections (PS) were prepared after drying of the samples (60°C for 24 h): three from treatment columns containing half-calcined dolomite named PS-R-AMD, PS-R-CND, PS-S-CND; and one from the calcite sample (named PS-CAL) (Figure 4.2C). To prepare the PS, grains 5 to 10 mm of the residues of half-calcined dolomite (with the most precipitates on their surface) were selected. For the CAL sample, a 20 mm fraction, including important blackish deposits, was selected (Figure 4.2C). Then, the samples were studied in secondary electron ( $e_s$ ) detection mode to obtain the topographic structure information from the minerals in the residues. Grains without preparation were selected for the analyses (Figure 4.2A–B). The identification and quantification of the crystalline mineral phases of the secondary precipitates in residues were analyzed by XRD, using a Bruker AXS Advance D8 equipped with Cu anticathode, scanning on a diffraction angle ( $2\theta$ ) ranging from 5° to 70° for a speed of 0.005°/sec and a scintillation counter. The analyses were carried out with a micronizing apparatus (*McCrone*, DL 1% w/w) according to the powder method on dried samples (24 h at 60°C), pulverized and then micronized at 10  $\mu$ m in isopropanol. Mineral identification and quantification were achieved using the DiffracPlus EVA and TOPAS package software, respectively.

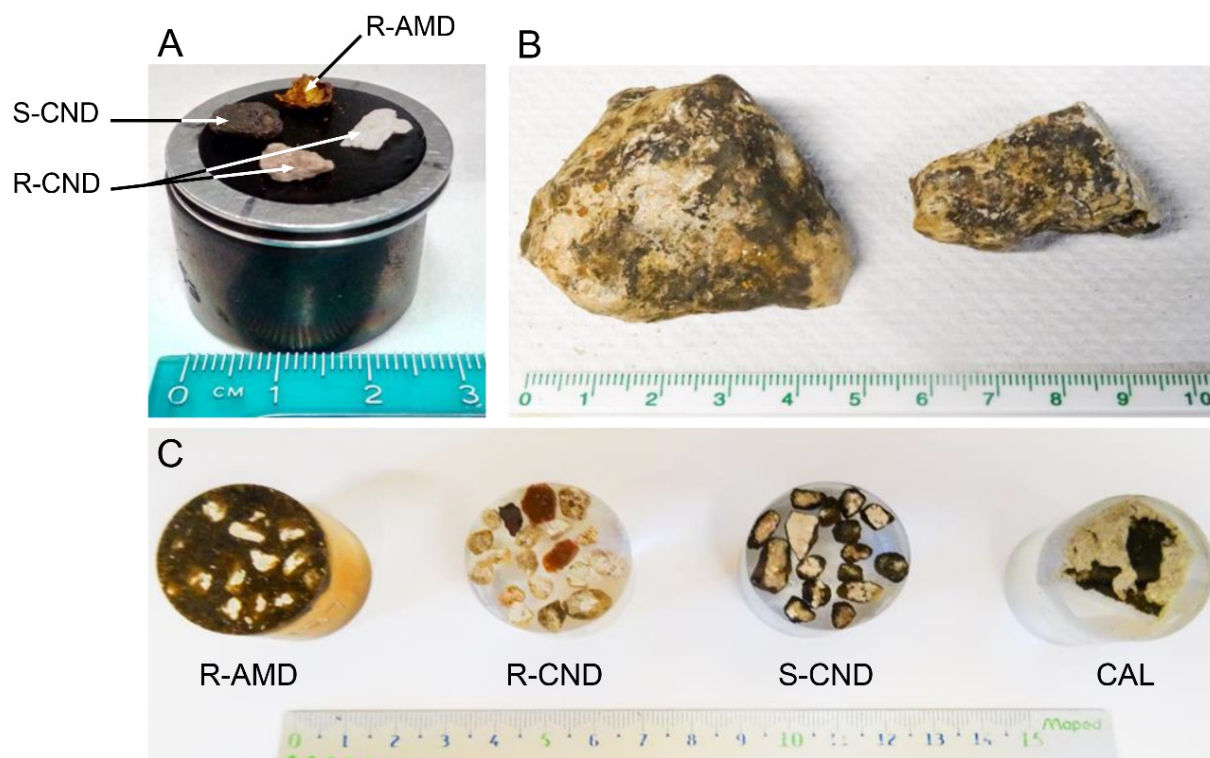


Figure 4.2 : Selected samples with (A) post-treatment residues of half-calcined dolomite; (B) split calcite blocks; (C) polished sections (PS)

#### 4.2.6 Leaching test

A leaching test was performed on the four post-treatment residues using the CTEU-9, which was initially developed by Environment Canada (CEAEQ, 2012) and adapted by Wastewater Technology Centre. This test is used to determine the mobility of solidified/stabilized inorganic contaminants (IC) when the waste is in contact with water for a relatively long period of time. The CTEU-9 test was originally developed to evaluate the recovery possibilities of non-hazardous industrial residues and to define appropriate managing approach of contaminants treated by stabilization/solidification. This test is not widely used in Québec, but it is often strongly recommended by ministry officers during environmental evaluation. The protocol used is the leaching protocol for inorganic species MA.100 – Lix.com. 1.1 (CEAEQ, 2012). First, the solid (dried 24 h at 60°C) was pulverized and sifted at  $< 150 \mu\text{m}$  (100 mesh). The buffer solution for leach water was prepared from deionized water, in which pH was adjusted with a sodium hydroxide solution at 0.1 N to reach a final pH of  $7.00 \pm 0.50$ . The test was performed using the previously leached solution at a solid to liquid (S/L) ratio fixed at 1/4 and agitated for 7 days  $\pm 2$  h at room temperature ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). The device used for the agitation was a rotary tumbler, capable of rotating the extraction vessels end-over-end at a constant speed of  $30 \pm 2$  rpm. After the centrifugation, the pH and ORP of the eluates were determined with a VWR 89231 electrode (relative accuracy  $\leq 0.2$  mV). Finally, the resultant eluate was filtered on a  $0.45 \mu\text{m}$  filter and acidified (2%  $\text{HNO}_3$ ) for elemental analyses by ICP-AES, where the method detection limit was  $<0.01\%$  (w/w). The elemental analyses concerned 26 elements but only those with values  $> \text{DL}$  were presented. The DL for Al, Ca, Cu, K, Fe, Mg, Mn, Ni and Zn were respectively, 0.010, 0.030, 0.003, 0.006, 0.001, 0.002, 0.004 and 0.005 mg/L. For the determination of soluble  $\text{SO}_4^{2-}$ , the eluate was simply filtered using a  $0.45 \mu\text{m}$  filter and analyzed by ion chromatography (Metrohm 881 Compact IC Pro) with a method DL of 1 mg/L. The result was compared to 2 regulatory threshold limits: Québec's provincial regulation D019 (Government of Québec, 2012); and the Canadian discharge limits (Ministry of Justice, 2002).

## 4.3 Results and discussion

### 4.3.1 Physicochemical characteristics of final R-AMD, R-CND, S-CND and CAL samples

Results indicate that all residues had neutral to slightly alkaline paste pH, ranging from 7.0 to 8.8 (Table 4.4). Highest paste pH was found for R-CND and S-CND residues, with values of 8.5 and 8.8, respectively. These pH values are very close to those measured on the effluent at the output of R-CND and S-CND columns (Table 4.1). The initial paste pH of half-calcined dolomite prior to treatment was 11.6 (Calugaru et al., 2016). At the same time, the residues from the R-AMD treatment had the lowest paste pH (7.1) (Table 4.4), while the pH at the output of the effluent was 5.4 (Table 4.1). The slightly alkaline properties of half-calcined dolomite can be explained by the fast dissolution of carbonates and hydrolysis of oxides (i.e. CaO and MgO) after calcination of dolomite, which contributes to an increase in the solution pH (Calugaru et al., 2016).

The TC contents of the half-calcined dolomite residues ranged from 6% to 8%, much lower than that of calcite (CAL) (12%), probably because of the partial decomposition of dolomite during its thermal activation (Table 4.4). For R-AMD residues, the low TC and high  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations (Table 4.4) were probably due to the high acidity of R-AMD (pH = 2.4), including significant  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations ( $> 36 \text{ g/L}$ ) (Table 4.1).

Tableau 4.4 : Physicochemical parameters of the residues from columns and field treatment system

Parameters	R-AMD	R-CND	S-CND	CAL
TC (%)	6.14	7.58	7.06 - 8.00	12.43
TS (%)	1.29	0.10	0.03 - 0.04	0.01
$\text{SO}_4^{2-}$ (%)	1.55	0.47	0.45	$< 0.01$
Paste pH	7.15	8.55	8.77	n/a*

\*not analyzed

High TS was also observed in R-AMD residues (1.3%) and, to a lesser extent, in R-CND residues (0.1%) (Table 4.4). This finding can be attributed to sulfur immobilization, likely by the formation of sulfate-based minerals (Genty et al., 2012; Jouini et al., 2019). In addition, the visual

observations of dolomite residues after the columns were dismantled appear to confirm this immobilization of sulfur, as suggested by the presence of whitish crystalline precipitates at the first centimetres of the column tops, at the effluent input (Figure 4.1B–C). This is the typical form of the calcium sulphate precipitate, such as gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Given the high contamination (e.g. metal(loid)s, including Mn) in MD from real passive, real AMD and synthetic CND (Table 4.1-4.3), the metal concentrations in the residues were analyzed to confirm the removal of Mn and other metals and the potential influence of another contaminants on Mn immobilization. The results, presented in Table 4.5, were compared with the initial elementary composition of half-calcined dolomite (Calugaru et al., 2016). For R-AMD residues, the results showed high Fe (55 g/kg), Al (21 g/kg) and S (22 g/kg) concentrations. Hence, relative to initial concentrations, Fe, Al and S concentrations almost doubled (+87.3%, +90% and +99% increase, respectively) in half-calcined residue from R-AMD. A similar increase of S concentrations was observed in R-CND (+98%) and S-CND (+99%) residues. At the same time, no Mn removal was observed in the R-AMD residues in comparison with the initial composition of half-calcined dolomite (1 vs. 0.7 g/kg, respectively). Fe was removed at over 80% in the R-AMD effluent, and Fe appears to be the main contaminant immobilized by dolomite at the expense of Mn. These findings tend to confirm the inhibitory role of Fe in Mn removal and the need for Fe pre-treatment units. Also, the high S concentrations in residue might partially explain the inefficient Mn removal. In fact, S is well known to inhibit Mn removal (by reductive dissolution, like Fe) by acting as an  $\text{e}^-$  acceptor for S oxidation (Karathanasis et al., 2010; Tobiasson et al., 2016). The formation of sulfate-bearing minerals might also account for the high S content in the residues. No further notable retention of Ni, Zn or other co-contaminants was found (Table 4.5). The results on R-CND and S-CND residues showed similar concentrations of Fe and Al, with an increased retention of 28% and 66%, respectively, by half-calcined dolomite through passive treatment. High concentrations of Ca in R-CND and S-CND residues indicated an important neutralization capacity of this material, due to the high content in calcite after the thermal modification. However, the Mg concentration in residues was three times higher after treatment than the initial composition. In R-CND, Mn concentrations were quite similar in solids before and after treatment (0.5 g/kg vs. 1 g/kg), indicating low Mn retention during passive treatment, which is possibly due to a low Mn concentration in contaminated water used to supply column reactor ( $0.6 \pm 0.02$  mg/L). In contrast, for the S-CND residue, a high concentration of Mn ( $> 7.6$  g/kg) was found (i.e. an increase of 87%),



probably due to the low presence of Fe in the synthetic effluent ( $\text{Fe } 0.04 \pm 0.03 \text{ mg/L}$ ). The results on metal concentrations in CAL (Table 4.5) from the mine site passive treatment showed low Mn retention ( $0.1 \text{ g/kg}$ ). This low retention is likely the result of high Fe concentrations in MD ( $10 \text{ mg/L}$ ) and the acidity of MD ( $\text{pH} < 5$ ), which favors Mn(II) formation, given limiting alkaline conditions in the drain. The percentage distribution among dissolved and adsorbed species calculated with Visual MINTEQ confirms the presence of dissolved Mn(II) at 99.9% in the effluent.

Tableau 4.5 : Metal concentrations in the solid residues (expressed in g/kg)

Element (g/kg)	Initial <sup>1</sup>	Final <sup>2</sup> (post treatment)			
	Half-calcined dolomite	R-AMD	R-CND	S-CND	CAL
Al	2	21	5	5.8	1.3
Ca	199	168	214	203	372
Fe	7	55	9	8.9	2.6
K	2	2.8	2.4	2.9	1.2
Mg	39	76	118	114	3.6
Mn	1	0.7	0.5	7.7	0.11
Ni	0.1	0.2	0.1	0.11	0.05
S	0.05	22	8.70	4.8	7.8
Zn	0.1	0.08	0.07	0.17	< DL*

<sup>1</sup>: results from XRF; <sup>2</sup>: results from ICP-AES; \*DL: detection limit

### 4.3.2 Mineralogical characteristics

Elemental analysis provided a limited understanding of metal removal and immobilization mechanisms. Therefore, mineralogical analyses can be used to identify the mineralogy of metal precipitates and to evaluate removal mechanisms. However, the main challenge associated with secondary minerals in post-treatment residues is that there are newly formed, poorly crystalline and amorphous precipitates. Consequently, due to a high detection limit of the method (1%, depending on mineral crystallinity), when the phases occurred in small amounts, it was difficult to quantify minerals by XRD, especially given the poor crystalline state of the secondary minerals (Interpreted spectra from XRD for R-AMD, S-CND are presented in Supplementary Material Figure 4.7S and 4.8S). However, for R-CND and S-CND residues, the peaks mainly corresponded to carbonates (dolomite, calcite), silicate (quartz), magnesium hydroxide (i.e. brucite  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  and periclase

[MgO]). Brucite is probably produced from the hydration of periclase, which itself results from the dissociation of  $\text{MgCO}_3$  during dolomite calcination. The presence of brucite could allow the maintenance of a solution with buffered  $\text{pH} > 8.5$ , as well as the precipitation of many divalent metals such as Mn, Ni and Zn, for which solubilities are high (Ayora et al., 2013). The lowest proportion of brucite in R-AMD (6%) relative to R-CND and S-CND residues (13.7% and 15%, respectively) might indicate higher dissolution in acidic condition of AMD ( $\text{pH}$  entry value  $2.4 \pm 0.2$ ). Several peaks also indicate the presence of aragonite [ $\text{CaCO}_3$ ] (Figure 4.3) and magnesian calcite [(Ca,Mg) $\text{CO}_3$ ] in the 3 dolomite residues. It is well known that Mg exerts a significant influence on calcium carbonate precipitation. If the Mg/Ca ratio in solution is low (2:1), Mg can be incorporated in the calcite lattice. On the other hand, the formation and precipitation of aragonite will be more favored with higher Mg concentrations (Loste et al., 2003).

The presence of secondary minerals identified in R-AMD, R-CND and S-CND residues, including Fe-(oxy)hydroxides (hematite [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ], magnetite [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]), sulfate (gypsum [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], anhydrite [ $\text{CaSO}_4$ ]) and Fe-(oxy)hydroxysulfate (schwertmannite [ $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ]), was consistent with the visual observations made during the dismantling of the column reactors (Figure 4.1B-C). For the R-AMD and R-CND residues, the gypsum deposits appeared to be localized at 0 to 3 cm depth (from the top). For the R-AMD residues, Fe-(oxy)hydroxides were detected from 3 cm depth (from the top) to the bottom of the column (Figure 4.1C). For the S-CND residue, several peaks related to Mn oxide have been identified, with low intensities, as being pyrolusite [ $\text{MnO}_2$ ], pyrochroite [ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ] and bixbyite [ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ] (Figure 4.7S). Despite the lowest proportion of some phases ( $< 1\%$ ), the parameters, which represent the quality of the Rietveld refinement, have proved excellent for R-AMD and good for R-CND and S-CND residues (Table 4.9S). For the CAL sample, the results did not provide information about the presence of secondary minerals.

Tableau 4.6 : Mineralogical composition from XRD analysis of the solids, before and after treatment

Minerals	Mineralogical composition (%)				
	Initial	After treatment			
	Half-calcined dolomite	R-AMD	R-CND	S-CND	CAL
Albite	0.5	-	-	-	-
Anhydrite	-	0.2	0.2	0.1	-
Aragonite	-	-	-	0.4	-
Brucite	-	6.3	13.7	15	-
Calcite	53.7	55.2	58	52	99.1
Dolomite	7.2	9.7	7.6	8.4	-
Gypsum	-	1.5	-	-	-
Hematite	-	-	-	0.2	-
Magnetite	-	1.6	-	0.5	-
Muscovite	5.8	-	-	-	-
Periclase	19.9	3.8	7	7.2	-
Pyrolusite	-	-	-	0.07	-
Schwertmannite	-	1.1	-	-	-
Quartz	13	20.2	13.5	15.9	0.8

The investigation of mineral phases from S-CND residues with SEM-EDS showed quartz, dolomite and calcite, which are consistent with XRD results. Although this technique did not provide quantitative data on the chemical form of the minerals, it confirmed the results from chemical analyses, namely, the presence of high concentrations of Mn in the residue from the S-CND column. Based on BSE images, Mn is retained on dolomite surface as a coating. The BSE image in Figure 4.4 show a cross-section of a 5 mm half-calcined dolomite grain with a 15 to 40  $\mu\text{m}$  thick oxide coating. The images and elemental analyses provided by BSE are consistent with a visual observation of S-CND residues in the column where black-grey coatings on every half-calcined dolomite grain (Figure 4.1D) were observed. The elemental analysis (by EDS) also showed that the Mn on the surface of the dolomite is Mn oxide  $[\text{MnO}]$  (Figure 4.4).

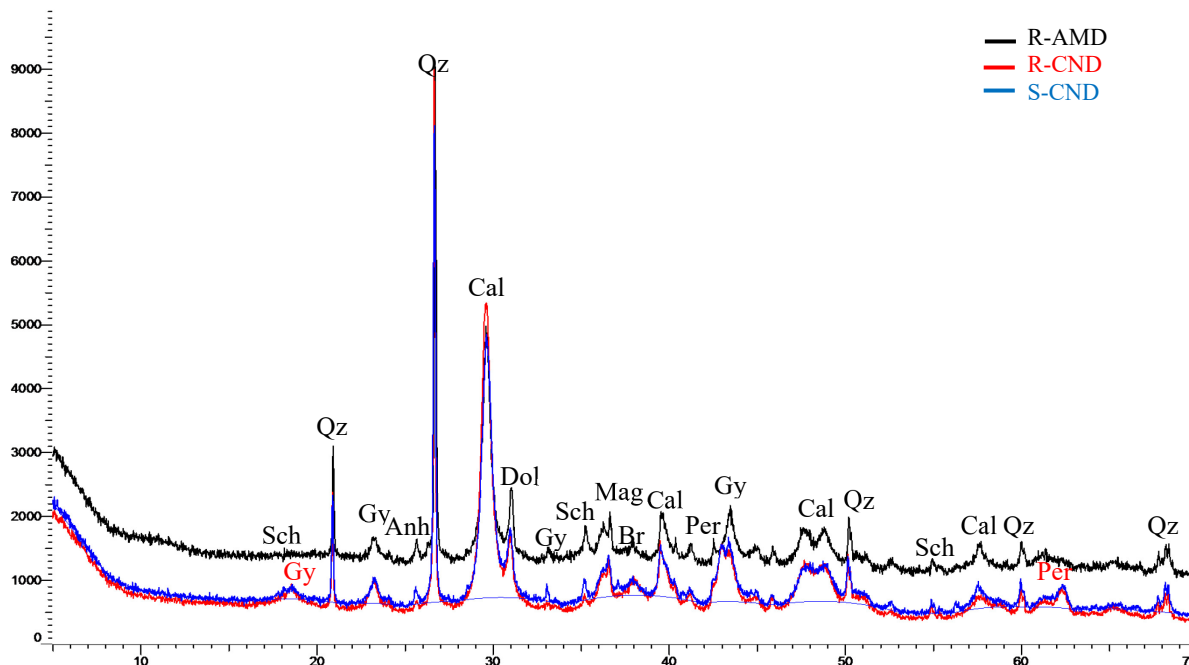


Figure 4.3 : Results from XRD analysis on post-treatment residues: R-AMD, R-CND and S-CND

The structural amorphous and non-crystalline MnO precipitates were not quantified by the XRD, but they can explain the lack of clear diffraction peaks observed by XRD; the peak with broad features coincides with the amorphous phases (Jouini et al., 2019). The elemental analysis on the surface of R-CND and R-AMD residues observed in BSE revealed that solids are mainly composed of quartz, dolomite and muscovite [ $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1.8}\text{F}_{0.2}$ ]. The presence of muscovite can explain the high concentrations of Al, K and Mg analyzed in the residues (Table 4.5), as well as their presence in higher concentration in the output effluents (Table 4.1), and are probably related to a dissolution phenomenon due to low pH values that fed R-AMD column. For R-AMD residues, the EDS spectrometer also revealed that the residue was covered by secondary precipitates of Fe-(oxy)hydroxysulfate minerals, which, based on elementary analysis findings, appear in the form of schwertmannite [ $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ ] deposits. Schwertmannite is a Fe(III)-(oxy)hydroxysulfate commonly formed in waters with pH 3 to 4.5 and 1 to 3 g/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (Acero et al., 2006). The half-calcined dolomite was exposed to similar conditions with R-AMD effluent (pH 2.4; 36 g/L  $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Table 4.1).

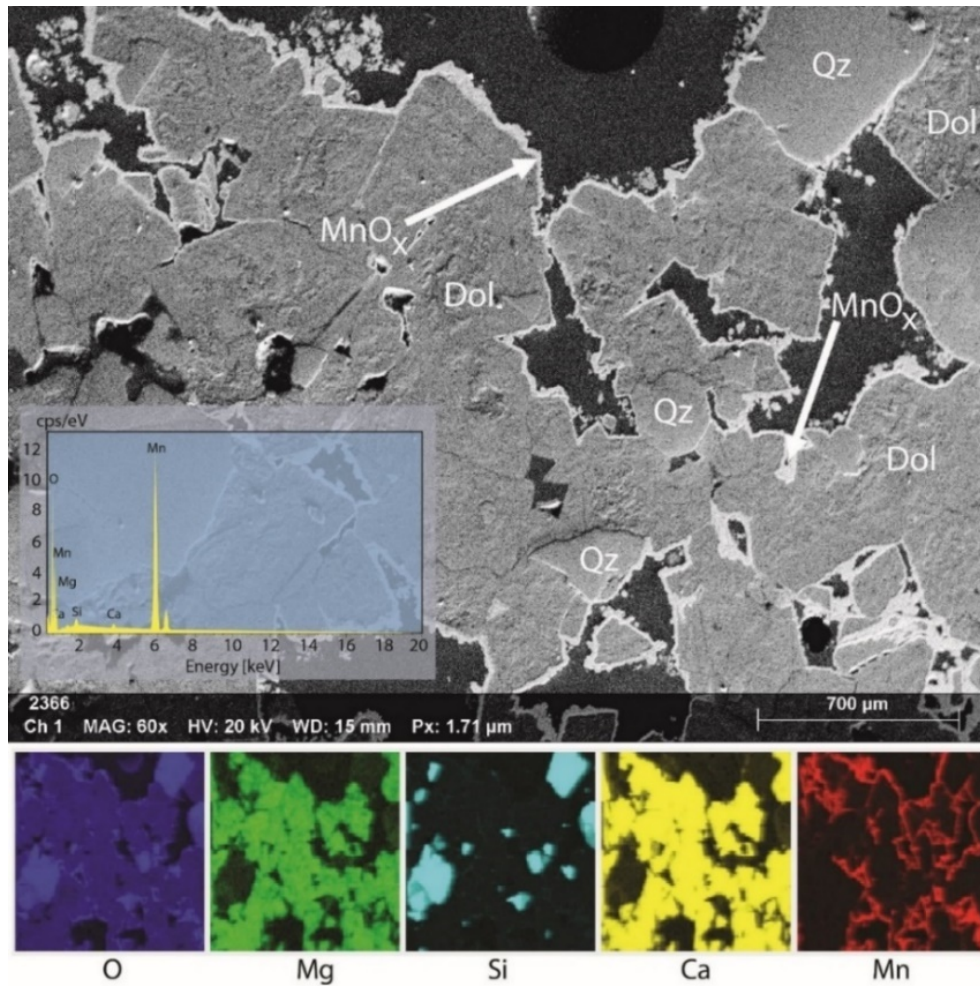
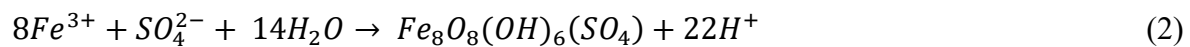


Figure 4.4 : Adsorption of Mn on S-CND residue achieved with SEM-EDS (BSE image)

During the treatment, the oxidation of a sufficient quantity of Fe(II) to Fe(III) can be hydrolyzed and form a schwertmannite solid phase in the presence of  $\text{SO}_4^{2-}$ , such as shown in equations 1 and 2 (Hedrich and Johnson, 2012) :



As shown in equation 2, the hydrolysis of Fe(III) and its precipitation as schwertmannite causes a strong acidification of the aqueous solutions at the expense of the dissolved alkalinity (Ayora et al., 2013). That can partly explain the poor performance of metal removal in the R-AMD column. Indeed, after 1 week, Mn, Ni and Zn were no longer treated (Calugaru et al., 2019). In addition, clogging and armoring onto dolomite caused by (oxy)hydroysulfate precipitation might prevent contaminant sorption (Figure 4.1D). The elemental analysis (by EDS) confirmed the existence of gypsum coating the residues. These findings are consistent with the visual observations of precipitates that coated the dolomite grain of R-AMD residues (Figure 4.1C). The gypsum mainly precipitated between 0 and 3 cm from column input (whitish deposits) while Fe-(oxy)hydroxysulfate precipitates (orange-blackish deposits) are increasingly visible with the depth (Figure 4.1C).

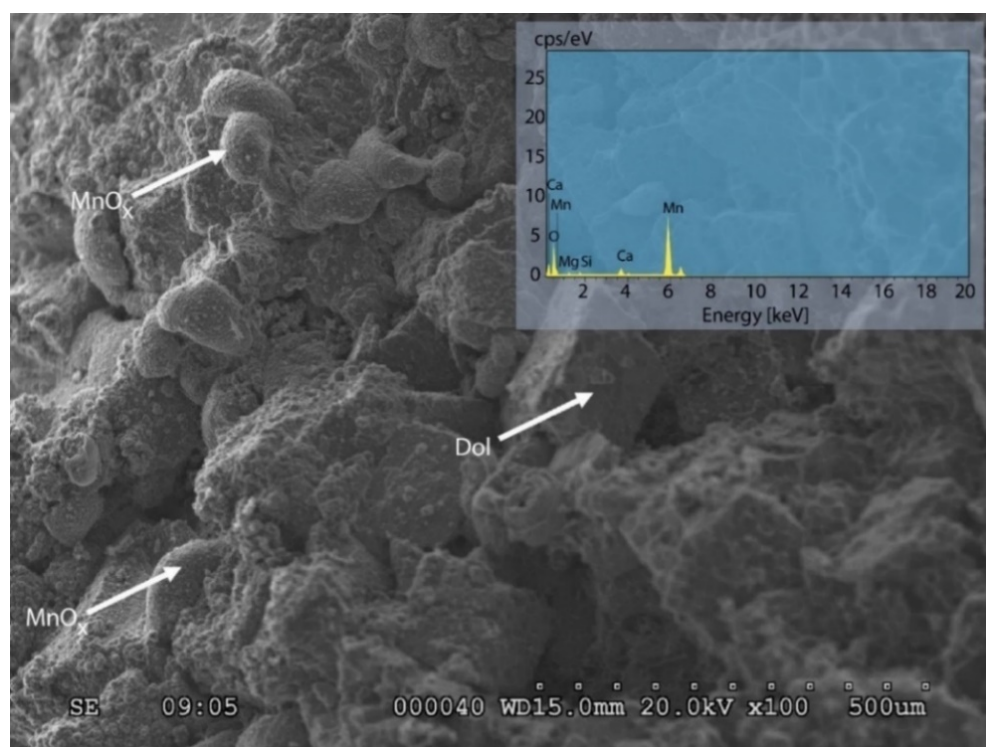


Figure 4.5 : MnO precipitate on S-CND residue achieved with SEM-EDS (es image)

For the R-CND residue, the elemental analyses showed secondary precipitates of not only ferrihydrite but also in the form of Fe-oxides, which are presumably hematite and magnetite based on EDS spectrometer results. Images carried out with  $e_s$  revealed that the whitish crystalline precipitate identified at the top of the column (Figure 4.1B) was a perfectly crystallized gypsum

phase (Figure 4.10S). Concerning the Mn, no significant trace was analyzed and no indications of immobilization in the form of secondary minerals were observed in the R-AMD and R-CND residues. Lastly, the elemental analysis of CAL concluded that the blackish deposits observed at the surface of the sample was MnO.

The schematic representation in Figure 4.6 summarizes the main mechanism (immobilization-remobilization processes) identified in S-CND and R-AMD columns.

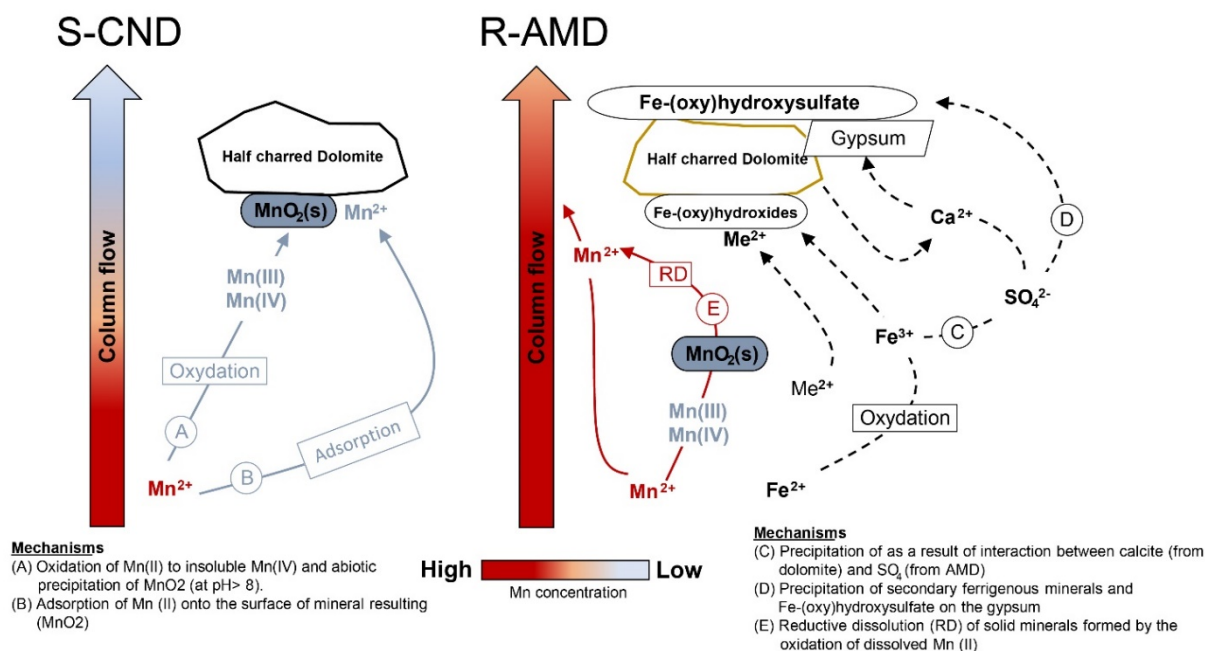


Figure 4.6 : Schematic representation of Mn and other elements immobilization-remobilization processes identified in S-CND and R-AMD columns

### 4.3.3 Leaching test results and saturation indices calculation

The same leaching solution was used to perform CTEU-9 test for all solids. The final average pH of the eluates was strongly alkaline and varied from 8.9 to 11 (Table 4.5). The eluate from the R-AMD residues had the lowest pH, which may be the result of a loss of alkalinity in the residues, caused by the highest dissolution of neutralizing minerals in the AMD. The hydrolysis of Fe oxides, present in high content in R-AMD residues, could also generate acidity.

Potassium was the most mobile element in the eluates from R-AMD, R-CND and S-CND residues (312 mg/L, 287 mg/L, 337 mg/L, respectively). The Ca and Mg concentrations in the eluate from

the R-AMD were higher (209 mg/L and 381 mg/L, respectively) than in R-CND (5.8 mg/L and 39.5 mg/L, respectively) and S-CND residues (0.8 mg/L and 6.9 mg/L, respectively). These concentrations can only stem from the dissolution of Ca-Mg-rich minerals in the acidic conditions of AMD. The high concentration of S measured in the R-AMD and R-CND eluates (69.2–972 mg/L) are related to secondary sulfate (gypsum) dissolution. This finding is corroborated by the high concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the R-AMD eluate (2 g/L), which presumably originates from Fe-(oxy)hydroxysulfate and gypsum dissolution. However, Al, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn have not been released in significant amounts ( $\leq$  DL) in the CTEU-9 leaching solution. These results indicate that secondary mineral phases with high sorption capacity for metal(loid)s did not dissolve, preventing the release of associated trace elements (El Adnani et al., 2015). The secondary minerals are represented by reducible mineral fractions such as Fe and Mn (oxy)hydroxides (Ure and Davidson, 2002), Fe-(oxy)hydroxysulfate and MnO were identified as a coating on the residues (Figure 4.4, 4.5 and 4.8S). In addition, it is well established that the leaching capacity of solids is strongly related to the initial pH of the leaching medium; that is, the lower the leaching medium's pH, the higher the transfer of elements to the liquid phase, or the eluate in this case (Tsiridis et al., 2006). Thus, the high pH values (8.9 - 11.1) and the slightly oxidizing conditions (Eh 60 - 175 mV) in all collected eluates of residues probably limited the redissolution of Fe- and Mn-(oxy)hydroxides. Lastly, the IC in eluate from half-calcined dolomite and calcite samples is below the threshold limits of D019 and Metal and Diamond Mining Effluent Regulations (MDMER). However, the pH values of R-CND and S-CND were higher than standard regulations threshold limits (Table 4.7).



Tableau 4.7 : Physicochemical parameters of the eluates vs. mine effluent standard regulations

Metals (mg/L)	R-AMD	R-CND	S-CND	CAL	D019 <sup>1</sup> (mg/L)	MDMER <sup>2</sup> (mg/L)
As	0.064	<0.06	<0.06	<0.06	0.2	0.5
Al	0.8	0.02	0.03	0.01	-	-
Ca	209	5.8	0.8	60.6	-	-
Cu	0.01	0.01	0.02	0.03	0.3	0.3
Fe	0.04	<0.006	<0.006	0.03	3	-
K	312	287	337	56.9	-	-
Mg	381	39.5	6.9	10.9	-	-
Ni	0.01	<0.004	<0.004	0.006	0.5	0.5
S	972	69.2	19.3	5	-	-
Zn	0.01	<0.005	<0.005	0.006	0.5	0.5
Physicochemical parameters						
pH	8.9	11.1	10.5	9	≥ 6 and < 9.5	
Eh (mV)	175	170	60	175	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	2	0.2	0.06	0.008	-	-

<sup>1</sup> Québec's provincial regulation (average monthly values)

<sup>2</sup> Canadian discharge limits as specified in the Metal and Diamond Mining Effluent Regulation (average monthly values)

Saturation indices (SI) were calculated with Visual MINTEQ using the water composition of R-AMD, R-CND, S-CND and CAL eluate at the end of the leaching test (after 7 days ± 2 h). The results are presented in Table 4.8. For R-AMD residues, the results indicate oversaturation of Fe-(oxy)hydroxysulfate minerals such as ferrihydrite and Fe-(oxy)hydroxides (e.g. Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>8</sub>(s), goethite [ $\alpha$ -FeOOH], hematite [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], magnetite [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], lepidocrocite [ $\gamma$ -FeOOH]). These results are consistent with mineralogical characterization of R-AMD residues (SEM-EDS, XRD), which reveals the presence of (oxy)hydroxysulfates and Fe-(oxy)hydroxides (Table 4.6, Figure 4.3 and 4.8S). For R-CND and S-CND residues, the results indicate oversaturation of only magnesium hydroxide. In addition, the results also showed undersaturation of anhydrite, gypsum, periclase and Al-(oxy)hydroxides for all residues and kaolinite [Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>] for R-AMD, R-CND and S-CND residues. These results are consistent with eluate composition (Table 4.7), which contain high concentrations of Ca, Mg and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Tableau 4.8 : Saturation indices of the eluates using Visual MINTEQ

Mineral	Chemical formula*	Saturation indices (SI)			
		CAL	S-DNC	R-DNC	AMD
Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>	-	-3.9	-2.72	-0.52
Brucite	Mg(OH) <sub>2</sub>	-2.58	0.15	1.95	-1.89
Ferrous hydroxide	Fe(OH) <sub>2</sub>	-1.44	-	-	-5.994
Fe-(oxy)hydroxides	Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub> (s),	-	-	-	-0.084
Ferrihydrite	Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •0.5(H <sub>2</sub> O)	-	-	-	3.121
Goethite	α-FeOOH	-	-	-	5.832
Gypsum	CaSO <sub>4</sub> •2(H <sub>2</sub> O)	-	-3.65	-2.47	-0.27
Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	14.07
Kaolinite	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	-	-5.89	-7.45	0.38
Lepidocroite	γ-FeOOH	-	-	-	4.95
Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	16.74
Periclase	MgO	-7.07	- 4.339	-2.53	-6.369
Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>	-	-6.591	-4.61	-8.022

\*WebMineral database (<http://webmineral.com/>)

## 4.4 Conclusion

The present study aimed to evaluate the mechanisms that govern Mn immobilization during MD treatment and the post-treatment stability of the produced residues. A comparative evaluation was performed on 4 residues (3 half-calcined dolomite vs. 1 natural calcite) from passive treatment systems of real AMD and CND, as well as synthetic CND. The leaching potential of contaminants from solid residues was also evaluated to determine the stability of immobilized contaminants. Mineralogical characterization showed that Mn was immobilized by precipitation in the form of MnO. Results of R-AMD residues also showed that Fe retained in half-calcined dolomite increased by 87%, but Mn removal was low; whereas, in S-CND residue, Mn content increased by 90% after treatment. Mineralogical characterization and geochemical equilibrium modelling showed Fe precipitated mainly in the form of Fe-oxides, (oxy)hydroxysulfates and (oxy)hydroxides in the R-AMD residues. They were present in the form of precipitates coating the half-calcined dolomite grains, and probably responsible for the decreased neutralizing capacity of half-calcined dolomite during R-AMD treatment. In this study, the findings confirm that half-calcined dolomite seems highly effective for the treatment of Mn in CND with a low Fe concentration (<0.05 mg/L). The results of R-AMD residues also confirm the inhibitory role of Fe and the presence of co-existing

contaminants (e.g.  $\text{SO}_4^{2-}$ ) in Mn removal, and the need for pre-treatment units to ensure treatment efficiency. Finally, all inorganic contaminants in eluates were below the threshold limits or  $< \text{DL}$ . However, the pH of R-CND and S-CND eluates no longer conformed ( $\text{pH} > 9.5$ ) to the Canadian discharge criteria. This result suggests that the polishing treatment of effluent is necessary to meet the legal limits. However, more research is needed to evaluate the performance and longevity of half-calcined dolomite under continuous-flow conditions on a wider scale.

## **4.5 Acknowledgements**

This research was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canada Research Chairs Program, Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQNT, Québec’s Research Funds - Nature and Technologies) and the industrial partners of RIME UQAT-Polytechnique Montréal: Agnico Eagle, Canadian Malartic Mine, Iamgold, Raglan Mine-Glencore, Newmont Goldcorp and RioTinto.

## 4.6 References

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., Nieto, J.M., 2006. The behaviour of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 70(16), 4130-4139. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1367>.
- Ayora, C., Caraballo, M.A., Macias, F., Rötting, T.S., Carrera, J., Nieto, J.-M., 2013. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20(11), 7837-7853. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1479-2>
- Bouchard, M., Laforest, F., Vandelac, L., Bellinger, D., Mergler, D., 2006. Hair manganese and hyperactive behaviors: pilot study of school-age children exposed through tap water. *Environ. Health Perspect.* 115(1), 122-127. <https://doi.org/10.1289/ehp.9504>
- Brandhuber, P., Clark, S., Knocke, W., Tobiasson, J., 2013. Guidance for the treatment of manganese. Water Research Foundation, Report #4314, Denver, CO, USA, 168 p.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., 2019. Treatment of manganese, in the presence or absence of iron, in acid and neutral mine drainage using raw vs half-calcined dolomite. *J. Water Process Eng.* (under evaluation).
- Calugaru, I.L., Genty, T., Neculita, C.M., 2018. Treatment of manganese in neutral and acid mine drainage using modified dolomite. *J. Environ. Manage.* 310, 48-55. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.002>
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., 2016. Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *J. Hazard. Mater.* 310, 48-55. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.069>
- Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ), 2012. Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom11.pdf> (last access: July 23, 2019).
- CEAEQ, 2013. Détermination du carbone et du soufre: méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge, MA. 310– CS 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310CS10.pdf> (last access: July 23, 2019).

- CEAEQ, 2016. Détermination des anions fluorure, chlorure et sulfate dans l'eau : dosage par chromatographie ionique avec détecteur conductivimétrique, MA. 303–Anions1.1. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA303Anions11.pdf> (last access: July 23, 2019).
- Crossgrove, J., Zheng, W., 2004. Manganese toxicity upon overexposure. *NMR Biomed.* 17(8), 544-553. <https://doi.org/10.1002/nbm.931>
- El Adnani, M., Plante, B., Benzaazoua, M., Hakkou, R., Bouzahzah, H., 2016. Tailings weathering and arsenic mobility at the abandoned Zgounder Silver Mine, Morocco. *Mine Water Environ.* 35(4), 508-524. <https://doi.org/10.1007/s10230-015-0370-4>
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J., 2012. Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: Assessment of retention mechanism. *Mine Water Environ.* 31(4), 273-286. <https://doi.org/10.1007/s10230-012-0199-z>
- Government of Québec, 2012. Directive 019 sur l'industrie minière. Ministère du Développement Durable, Environnement et Parcs, Gouvernement du Québec, 105 p.
- Hallberg, K.B., Johnson, D.B., 2005. Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors. *Sci. Total Environ.* 338(1-2), 115-124. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.011>
- Health Canada, 2019. Guidelines for Canadian drinking water quality: Guideline technical document – Manganese. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario. (Catalogue No H144-39/2017E-PDF) (published on May 10, 2019), 144 p.
- Hedrich, S., Johnson, D.B., 2012. A modular continuous flow reactor system for the selective bio-oxidation of iron and precipitation of schwertmannite from mine-impacted waters. *Biores. Technol.* 106, 44-49. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.130>
- Howe, P., Malcolm, H., Dobson, S., 2004. Manganese and its compounds: environmental aspects. World Health Organization (WHO), Geneva, Switzerland, 63 p.
- Johnson, K. L., 2003. The importance of aeration in passive treatment schemes for manganese removal. *Land Contam. Reclam.* 11, 205-212. <https://doi.org/10.2462/09670513.816>
- Jouini, M., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M., 2019. Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for ferriferrous acid mine drainage. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04608-1>.

- Karathanasis, A.D., Edwards, J.D., Barton, C.D., 2010. Manganese and sulfate removal from a synthetic mine drainage through pilot scale bioreactor batch experiments. *Mine Water Environ.* 29(2), 144-153. <https://doi.org/10.1007/s10230-009-0095-3>
- KTH, 2013. Visual MINTEQ, Version 3.0: A Window Version of MINTEQA2, available at: <http://vminteq.lwr.kth.se/> (last access: August 15, 2019).
- Ljung, K., Vahter, M., 2007. Time to re-evaluate the guideline value for manganese in drinking water? *Environ. Health Perspect.* 115(11), 1533-1538. <https://doi.org/10.1289/ehp.10316>
- Loste, E., Wilson, R.M., Seshadri, R., Meldrum, F.C., 2003. The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *J. Cryst. Growth*, 254(1-2), 206-218. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01153-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01153-9)
- Luan, F., Burgos, W.D., 2019. Effects of solid-phase organic carbon and hydraulic residence time on manganese(II) removal in a passive coal mine drainage treatment system. *Mine Water Environ.* 38(1), 130-135. <https://doi.org/10.1007/s10230-018-0548-7>
- Mariner, R., Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2008. Characterisation of an attenuation system for the remediation of Mn (II) contaminated waters. *Hydrometall.*, 94(1-4), 100-104. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.024>
- Ministry of Justice (MOJ), 2002. Metal and Diamond Mining Effluent Regulations (MDMER). Fisheries act, SOR/2002-222. <http://lawslois.justice.gc.ca/PDF/SOR-2002-222.pdf> (last access June 20, 2019).
- Morgan, J.J., 2000. Manganese in natural waters and earth's crust: Its availability to organisms. In: Sigel, A., Sigel, H. (Eds.), *Metal Ions in Biological Systems*, vol. 37, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 816 p.
- Neculita, C.M., Rosa, E., 2019. A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage. *Chemosphere*, 214, 491-510. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.106>
- Nordstrom, D.K., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl. Geochem.* 57, 3-16. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
- Robinson-Lora, M.A., Brennan, R.A., 2011. Anaerobic precipitation of manganese and coexisting metals in mine impacted water treated with crab shell-associated minerals. *Appl. Geochem.* 26, 853-862. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.02.006>

- Rose, A.W., Means, B., Shah, P., 2003. Methods for passive removal of manganese from acid mine drainage. Proc. of the 24th West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, April 2003, Morgantown, WV, USA, 71-82.
- Skousen, J., Zipper, C.E., Rose, A., Ziemkiewicz, P.F., Nairn, R., McDonald, L. M., Kleinmann, R.L., 2017. Review of passive systems for acid mine drainage treatment. *Mine Water Environ.* 36(1), 133-153. <https://doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>
- Tan, H., Zhang, G., Heaney, P.J., Webb, S.M., Burgos, W.D., 2010. Characterization of manganese oxide precipitates from Appalachian coal mine drainage treatment systems. *Appl. Geochem.* 25(3), 389-399. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.12.006>
- Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Webb, S.M., 2004. Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 32, 287-328. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.32.101802.120213>
- Tobiason, J.E., Bazilio, A., Goodwill, J., Mai, X., Nguyen, C., 2016. Manganese removal from drinking water sources. *Curr. Pollut. Rep.* 2(3), 168-177. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0036-2>
- Tsiridis, V., Samaras, P., Kungolos, A., Sakellariopoulos, G.P., 2006. Application of leaching tests for toxicity evaluation of coal fly ash. *J. Env. Toxicol.* 21(4), 409-416. <https://doi.org/10.1002/tox.20187>

## CHAPITRE 5 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES ET DISCUSSION

Ce chapitre présente les résultats de la caractérisation hydrogéochimique des 7 sites d'échantillonnage situés sur le transect étudié de la rivière Harricana en Abitibi-Témiscamingue. Les sites échantillonnés ont été sélectionnés pour réaliser un suivi du comportement saisonnier des flux dissous et particuliers du Mn en milieu naturel à travers 4 campagnes de prélèvement à savoir : août, octobre (2018), mars et, mai (2019). La répartition géochimique du Mn dans les sédiments de fond de rivière a également été étudiée. Enfin, la dernière partie est consacrée à une discussion sur les résultats du suivi de la mobilité du Mn dans la rivière.

### 5.1 Description des investigations et localisation des sites d'échantillonnage

Le Tableau 5.1 présente une description des 7 sites échantillonnés d'août 2018 à mai 2019. La Figure 5.1 présente la localisation des sites d'échantillonnage, le contexte géologique de la zone d'étude, les mines, les projets miniers avoisinants ainsi que les sites restaurés ou en cours de réhabilitation. La liste et la localisation de ces derniers sont présentées en Annexe C. Les informations concernant la localisation et le statut des sites miniers présentés en Figure 5.1 sont issues de la plateforme GESTIM (système de gestion des titres miniers) du MERN (Inventaire du 31 mars 2016). À noter qu'un site minier peut être un parc, une usine de traitement, une mine, etc.

Tableau 5.1 : Localisation des 7 sites échantillonnés sur la rivière Harricana

Site	Coordonnées	Localisation
HA-S12	48°13'41.56" N 77°58'54.59" W	En aval du lac De Montigny et en amont du lac Malartic (44 km au sud d'Amos)
HA-S13	48°22'45.2" N 78°04'31.7" W	En aval du lac Malartic et en amont du lac La Motte (25 km au sud d'Amos)
HA-S14	48°28'21.7" N 78°07'48.7" W	En aval du lac La Motte et amont lac Figuery (12 km au sud d'Amos)
HA-S15	48°33'31.9" N 78°06'49.4" W	En aval du lac Figuery et au sud d'Amos (proche de la marina).
HA-S16	48°38'38.5" N 78°00'14.6" W	Au nord d'Amos et en amont du lac Obalski (13 km au nord-est d'Amos)
HA-S17	48°42'48.2" N 77°59'44.2" W	En amont du lac Obalski (20 km au nord-est d'Amos)
HA-S18	48°47'31.4" N 78°00'47.8" W	En aval du lac Obalski (34 km au nord d'Amos)



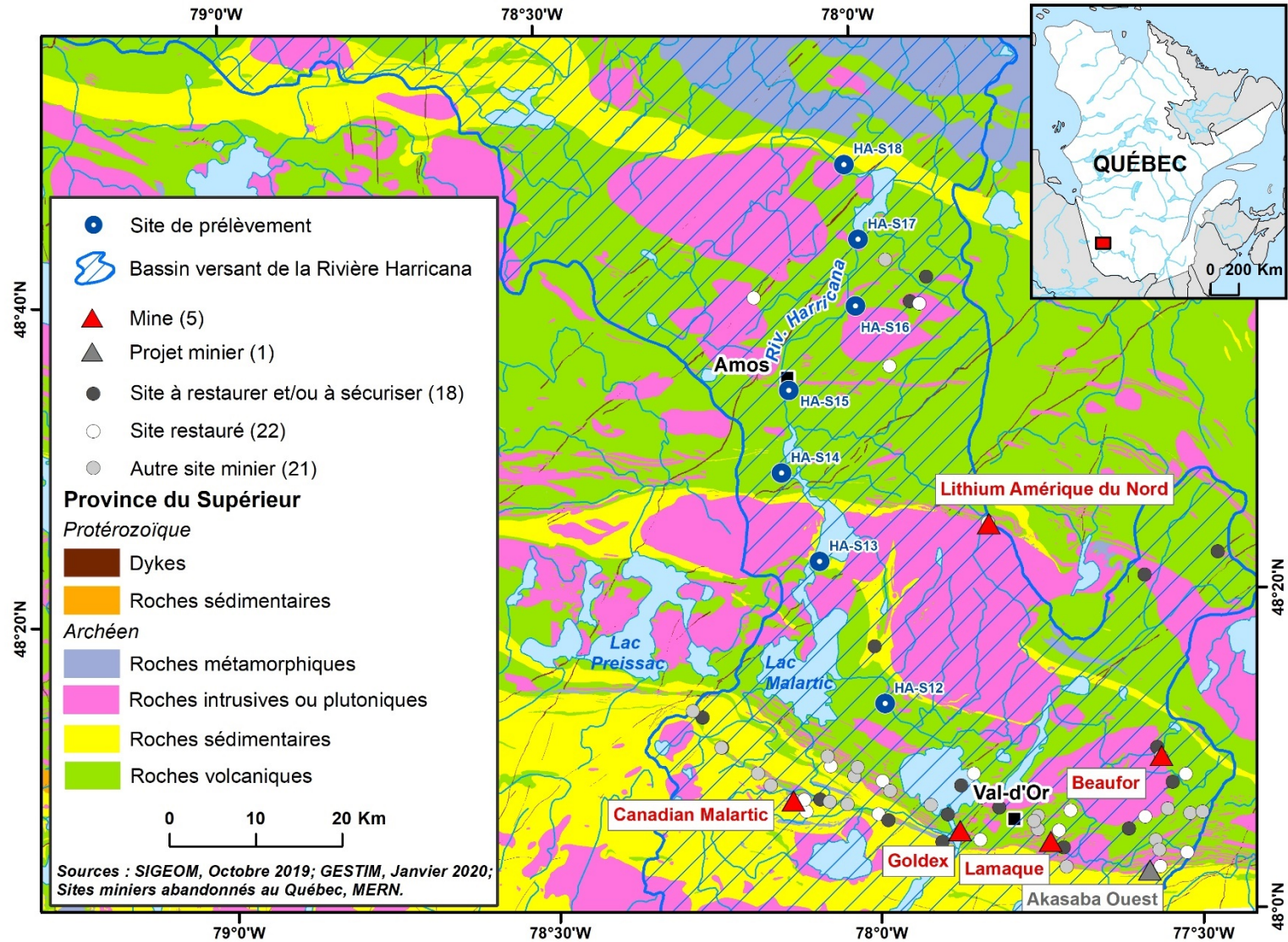


Figure 5.1 : Zone d'étude, localisation des sites de prélèvement, contexte géologique, mines, projets miniers avoisinants et sites restaurés ou en cours de réhabilitation

La région de l'Abitibi-Témiscamingue est située au cœur du Bouclier canadien, une région dont le socle rocheux précambrien est essentiellement composé de roches archéennes. La province du Supérieur, qui englobe la sous-province de l'Abitibi, et dont fait partie la zone d'étude présentée en Figure 5.1, est composée d'alternance de roches ignées, métamorphiques, volcaniques et sédimentaires. La diversité des formations géologiques qui composent les aquifères rocheux de la région ont une influence directe sur la composition chimique de l'eau y circulant, en raison d'une vaste gamme de processus qui contrôlent l'évolution géochimique de l'eau (hydrolyse, oxydoréduction, dissolution, précipitation des minéraux, échange ionique, etc.) (Cloutier et al., 2013). Le socle rocheux fracturé précambrien est majoritairement recouvert de couches plus ou moins épaisses de dépôts meubles constitués de sables et de graviers ainsi que de sédiments glaciolacustres d'eau profonde. De façon générale, quatre principaux types d'aquifères sont identifiés en région, soit : (1) les aquifères de roc fracturé à nappe libre, (2) les aquifères granulaires à nappe libre, (3) les aquifères de roc fracturé à nappe captive et (4) les aquifères granulaires à nappe captive. Les sédiments glaciolacustres d'eau profonde, constitués de silt et d'argile, sont responsables des conditions de nappe captive observées sur une vaste portion du territoire. Les aquifères granulaires sont principalement associés aux dépôts fluvioglaciaires. Dans le roc fracturé, l'eau circule au sein de discontinuités structurales, principalement à des profondeurs allant de 0 à 75 m sous la surface (Rouleau et al., 1999; Rey, 2020).

Le bloc-diagramme 3D de la Figure 5.2, réalisé dans le cadre des projets du PACES (Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines) en Abitibi-Témiscamingue (Cloutier et al., 2013; 2015), présente de manière conceptuelle la dynamique d'écoulement de l'eau souterraine au sein des contextes hydrogéologiques (CH) régionaux. De façon générale, l'eau circule depuis les aquifères à nappe libre associés aux zones de recharge vers les aquifères à nappe captive de la plaine argileuse. Le modèle hydrogéologique conceptuel régional proposé illustre de manière simplifiée les caractéristiques, l'architecture des dépôts et les conditions d'écoulement de l'eau au sein des six CH observés au niveau du territoire avec : CH1 : Affleurements rocheux; CH2 : Eskers et Moraine; CH3 : Tourbières sur granulaires; CH4 : Flancs d'eskers; CH5 : Tourbières sur argile; CH6 : Plaine argileuse. Les coupes transversales à l'esker présentent les CH pour a) l'esker en position sublittorale (type B), b) l'esker semi-enfoui (type C) et c) l'esker enfoui (type D).

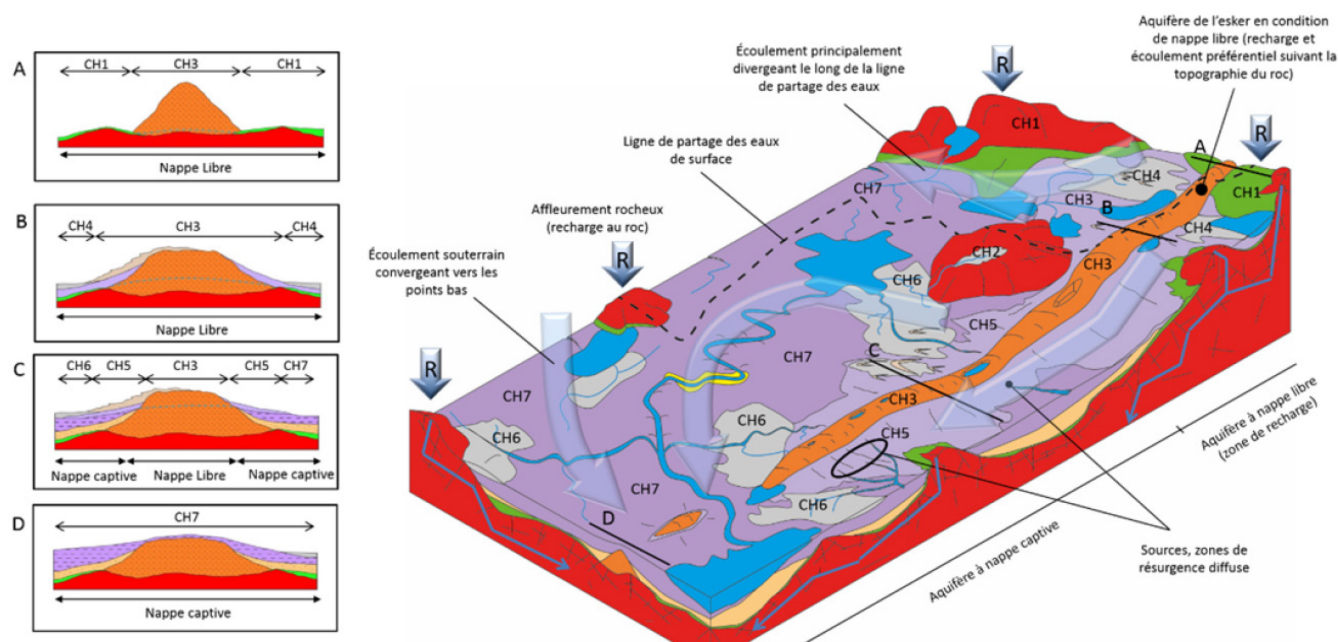


Figure 5.2 : Bloc-diagramme 3D conceptuel de la dynamique d'écoulement de l'eau souterraine et des contextes hydrogéologiques du PACES-AT1

L'hétérogénéité des roches (alternance de roches volcaniques, intrusives, métamorphiques et sédimentaires) et la diversité des minéraux qui constituent les aquifères de la région ont une influence significative sur la chimie de l'eau souterraine. Des études réalisées sur les eaux souterraines des aquifères rocheux fracturés du Bouclier canadien ont démontré que la présence de certains contaminants inorganiques est d'origine géogénique et résulterait de l'altération des minéraux dans des conditions géochimiques spécifiques. Les données actuellement disponibles en région suggèrent que le manganèse présente des concentrations plus élevées dans les aquifères à nappe captive, lesquels sont caractérisés par des conditions plus réductrices (Cloutier et al., 2013; Bondu et al., 2020; Rey, 2020). Cependant, d'autres facteurs peuvent influencer la composition géochimique de l'eau souterraine. Notamment, la composition minéralogique des matériaux granulaires et du roc, les conditions physico-chimiques au sein des aquifères, les processus de mélange, la vitesse d'écoulement de l'eau souterraine et la pollution anthropique peuvent constituer des facteurs clés (Cloutier et al., 2013).

De nombreux sites miniers en activités, réhabilités ou en cours de réhabilitation sont recensés sur la portion du bassin versant de la rivière Harricana concerné par la zone d'étude (Figure 5.1). L'occurrence du Mn dans les eaux de surface pourrait en partie être d'origine naturelle (voir Tableau 2.2). Les conditions d'oxydoréduction propices des aquifères à nappes captives pourraient

permettre la dissolution des minéraux porteurs de Mn, qui seraient transportés par écoulement souterrain vers les lacs et les rivières (Figure 5.2).

Le suivi temporel des flux de Mn dissous et particulaires des 7 sites d'échantillonnage a été réalisé sur la base de 2 types de prélèvement. Ceux-ci ont été réalisés à des périodes représentatives des variations saisonnières régionales. Pour chaque campagne d'échantillonnage, les investigations suivantes ont été menées : i) mesure des paramètres physicochimiques *in situ*; ii) prélèvement d'eau de surface pour analyses chimiques; iii) prélèvement des SES par filtration pour analyse des métaux et mesure de la concentration des SES. L'acquisition des données géochimiques par  $\mu$ XRF (ITRAX) repose sur un suivi spatial et non temporel, les prélèvements ayant été faits uniquement au mois de mars 2019. Les prélèvements de sédiments de fond de rivière échantillonnés au carottier russe ont été réalisés sur 6 sites (HA-S12 à HA-S17) uniquement durant la période du 27 au 28 mars 2019. La Figure 5.3 résume schématiquement les investigations menées.

En raison du substrat plus grossier de la rivière Harricana au droit du site HA-S18, aucun échantillon de carotte de sédiments n'a pu y être prélevé. Les 10 essais de carottage effectués à ce site se sont révélés infructueux, les sédiments étant à chaque fois trop lâches pour permettre d'obtenir une carotte complète exploitable.



### Suivi saisonnier et spatial des flux dissous et solide de manganèse

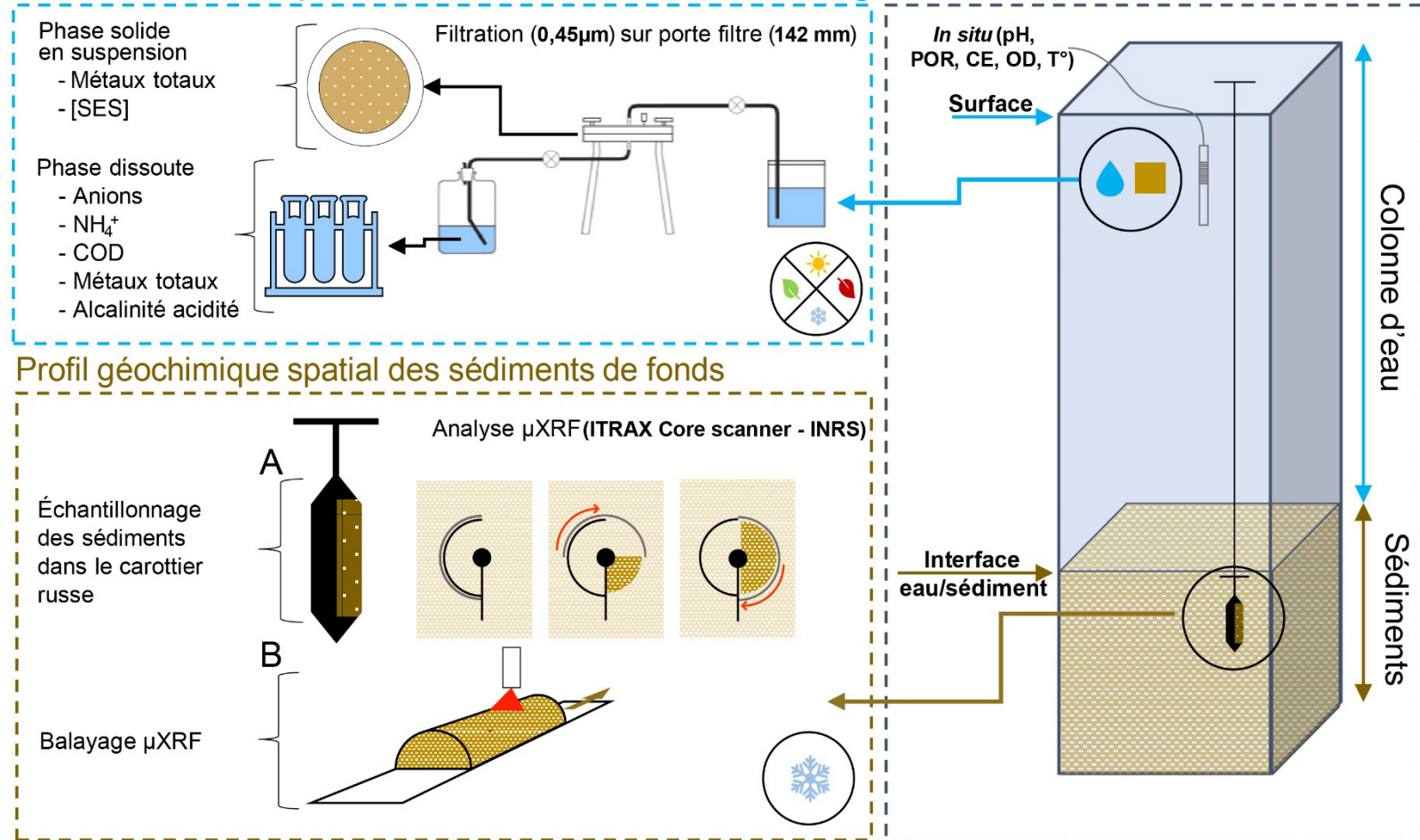


Figure 5.3 : Représentation schématique des investigations menées en milieu naturel, rivière Harricana, Abitibi-Témiscamingue

## 5.2 Profil hydrogéochimique des eaux de surface prélevées

Pour l'ensemble des 7 sites, les paramètres chimiques analysés par chromatographie ionique (CI) incluent les anions majeurs ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), anions mineurs ( $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), les éléments traces (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mn, Mo, Pb, S, Se, Sr, Ti, Zn) et cations majeurs (Ca, Mg, Na) par ICP-AES. Le COD a été mesuré afin d'évaluer l'apport en MO. L'alcalinité totale et le  $\text{NH}_4^+$  ont également été analysés pour être intégrés au calcul géochimique. Les paramètres pH,  $T^\circ$ , CE, OD et POR ont été mesurés sur le terrain. Les statistiques descriptives pour les données d'août 2018 à mai 2019 sont présentées dans le Tableau 5.2. Pour les éléments traces, seules les valeurs supérieures aux limites de détection (LMD) en laboratoire sont représentées.

Tableau 5.2 : Statistiques descriptives des paramètres analysés pour les sites échantillonnés d'août 2018 à mai 2019 (résultat en mg/L lorsque non précisé)

Paramètres	N*	Moyenne	Minimum	Médiane	Maximum	Écart-type	CV**
Température ( $^\circ\text{C}$ )	29	7,8	0	3,5	25	8,86	113
pH (-)	29	6,7***	6	7,1	7,9	0,5	6,9
Oxygène dissous	29	10,3	6,6	10,3	15,8	2,14	20,9
POR (mV)	29	202,3	-322	166	843,4	218,74	108,1
CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	29	79,4	50,8	74	131,3	22,27	28
Alcalinité ( $\text{mgCaCO}_3/\text{eq}$ )	22	19	6,6	16,1	61,2	10,34	54,5
$\text{NH}_4^+$	29	0,04	0,01	0,04	0,2	0,03	33,4
COD	29	13	10,2	12,9	15,8	1,15	70,1
Al	29	0,4	0,2	0,4	0,8	0,16	8,9
Ba	25	0,02	0	0,02	0,05	0,01	35,9
Ca	29	8,5	5,7	8,6	14	1,79	52,5
Fe	29	0,7	0,3	0,7	1,1	0,22	21,1
K	29	1	0,7	1,09	1,4	0,21	32,5
Mg	29	1,8	1	1,9	2,4	0,44	20,6
<b>Mn</b>	<b>29</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,03</b>	<b>0,06</b>	<b>0,01</b>	<b>42,2</b>
Na	29	3,6	2,6	3,3	6,7	1,09	30,1
S	29	4,9	2,8	4,5	11,1	1,73	34,8
Si	29	3,5	2,6	3,2	4,9	0,62	18
Sr	29	0,07	0,04	0,06	0,2	0,03	41,4
Ti	22	0,01	0	0,02	0,03	0,01	150
Zn	29	0,06	0,01	0,02	0,4	0,09	54,4
$\text{Cl}^-$	16	4,6	3	4,4	7	0,98	162,5
$\text{NO}_3^-$	21	6,2	1	6,7	7	1,73	27,7
$\text{SO}_4^{2-}$	27	14,1	5	12,2	29	6,22	44

\*N : nombre d'échantillons ; \*\*CV : coefficient de variation en %;

\*\*\*Moyenne log des concentrations  $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$  puis recalculée selon  $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$

Les résultats des analyses chimiques présentés dans le Tableau 5.2 ont été comparés avec les recommandations canadiennes pour la qualité de l'eau potable de Santé Canada (2019) et le Règlement sur la qualité de l'eau potable du Québec (MELCC, 2019). Le ministère de la Santé du Canada a réévalué très récemment la concentration maximale acceptable (CMA) dans l'eau potable pour le Mn total à 0,12 mg/L (120 µg/L) avec un objectif d'ordre esthétique (OE) de 0,02 mg/L (20 µg/L). Les eaux de surface prélevées entre août 2018 et mai 2019 sur la rivière Harricana s'avèrent être de bonne qualité sur tous les sites échantillonnés. En effet, aucun dépassement des CMA n'a été constaté. En revanche, il a été observé des dépassements des OE pour les paramètres Mn, Fe (OE :  $\leq 0,3$  mg/L) et le pH dont les valeurs doivent être comprises entre 7,0 et 10,5. Concernant les paramètres physicochimiques mesurés sur le terrain, la CE variait de 50,8 à 131,3 µS/cm. Les eaux de surface étaient légèrement acides à faiblement alcalines, avec un pH compris entre 6 et 7,9 (moyenne: 6,7). Les mesures du potentiel d'oxydoréduction (POR) ont révélé des conditions légèrement oxydantes à réductrices avec des variations comprises entre -322 à 843 mV.

Les échantillons d'eau de surface prélevés ont également été soumis à des analyses ICP-MS, ce qui offre une sensibilité beaucoup plus élevée (et ainsi, des seuils de détection très bas) pour un large éventail d'éléments. Les éléments traces suivants ont été analysés : Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Te, Ba, Pb et Bi. Les résultats obtenus sous forme de statistiques descriptives pour les données d'août 2018 à mai 2019 sont présentés dans le Tableau 5.3. Seules les valeurs supérieures aux LMD en laboratoire sont représentées. Les résultats obtenus indiquent que la concentration de Mn se situe dans l'intervalle habituellement rencontré dans les eaux de surface naturelles, soit entre 1 et 200 µg/L (Santé Canada, 2019). Les concentrations en Mn dans les eaux de surface présentent une concentration minimale de 16 µg/L et maximale de 69 µg/L, pour une valeur moyenne de 32 µg/L (Tableau 5.3). La comparaison effectuée à partir des résultats obtenus par ICP-AES et ICP-MS pour les concentrations en Mn dissous a révélé des valeurs de même ordre de grandeur avec une moyenne de 0,03 mg/L (30 µg/L) et 32 µg/L respectivement.

Par ailleurs, le calcul du coefficient de variation (CV) indique un degré de dispersion important entre les valeurs mesurées durant les campagnes de prélèvement. Les résultats des deux analyses ayant un degré de dispersion similaire 42,2 et 45,2%, respectivement.

Tableau 5.3 : Statistiques descriptives des paramètres analysés par IC-MS pour les sites échantillonnés d'août 2018 à mai 2019 (résultats en µg/L)

Paramètres	N	Moyenne	Minimum	Médiane	Maximum	Écart-type	CV
Ti	27	13	3,5	12	32	6,6	50,7
Cr	27	1,5	0,6	1,3	4,4	0,7	49,4
<b>Mn</b>	<b>27</b>	<b>32</b>	<b>16</b>	<b>27</b>	<b>69</b>	<b>15</b>	<b>45,2</b>
Co	21	0,2	0,1	0,2	0,4	0,1	51,7
Ni	26	2,1	0,7	1,8	5,2	1	49,3
Cu	24	4,6	2,6	5	8,6	1,9	41
Zn	25	15	3,3	11	47	10,8	72
As	22	0,8	0,2	0,7	3,8	0,8	95,5
Se	11	2,4	0,9	2,2	5	1,5	60,5
Sr	27	59	11	46	112	27	46,1
Mo	20	0,5	0,1	0,6	0,8	0,2	38,3
Cd	10	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	89,7
Ba	27	11	5	10	35	6,2	55,1
Pb	9	19	0,5	0,8	161	53	279,7
Bi	11	0,3	0,1	0,2	0,6	0,1	56,8

La Figure 5.4 montre la composition des constituants majeurs des échantillons d'eau de surface à l'aide d'un diagramme de Piper. Ce dernier a été élaboré en utilisant le logiciel d'hydrochimie DIAGRAMMES développé par le laboratoire d'hydrogéologie d'Avignon. Les données, exprimées en mg/L, ont été converties en méq/L en divisant la valeur en mg/L par le rapport de la masse de l'élément ou du composé sur sa valence, c'est-à-dire la masse équivalente de l'ion.

Les eaux de surface sont principalement de type bicarbonaté calciques et magnésiennes Ca-Mg-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Figure 5.4). Sur tous les sites, le cation dominant semble être le calcium (Ca<sup>2+</sup>), suivi du magnésium (Mg<sup>2+</sup>). Néanmoins, plusieurs échantillons ont une composition de type chlorurée, sulfatée calcique et magnésienne Cl-SO<sub>4</sub>-Mg. L'anion dominant semble être le bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), majoritairement suivi de sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et de chlorure (Cl<sup>-</sup>).



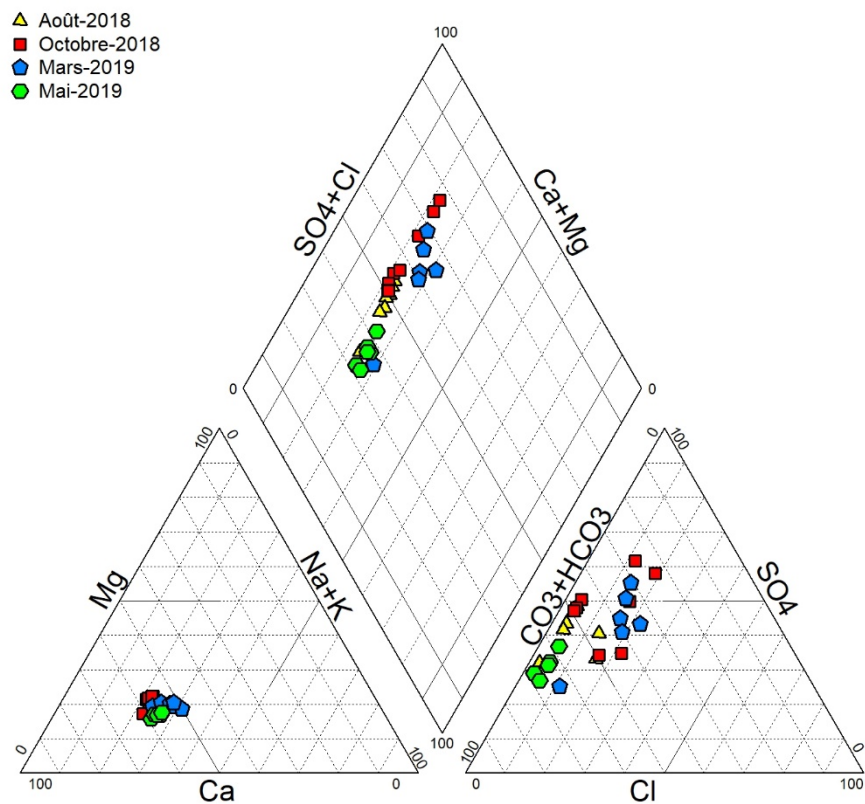


Figure 5.4 : Diagramme de Piper des 7 sites d'échantillonnés de 2018 à 2019

### 5.3 Résultats des campagnes d'échantillonnage sur la rivière Harricana

La rivière Harricana possède un régime de type « nival », plus spécifiquement un régime nival de plaine. Celui-ci se caractérise par un hydrogramme bimodal:

- D'avril à mai, des crues violentes et brèves causées par la fonte des neiges hivernales (A). Cette période occasionne une grande variabilité journalière et interannuelle du débit, car la quantité de neige reçue peut varier considérablement d'une année à l'autre.
- De juin à septembre, le régime est caractérisé par une variabilité élevée, en raison d'un étiage progressif allant de juin à août. L'étiage est causé par des températures élevées et une forte évapotranspiration (B).

- De fin septembre à mi-novembre, le régime est soumis à des périodes de débits élevés en réponse aux précipitations automnales (C).
- Enfin, en hiver, de décembre à mars, le gel des eaux de surface diminue significativement le débit de la rivière, et engendre l'étéage hivernal (D).

La Figure 5.5 présente les variations de débits moyens mensuels de janvier 2018 à juin 2019, établis sur la base des moyennes journalières. Les valeurs de débit ont été mesurées par le centre d'expertise hydrique du Québec (CEHQ) par le biais de la station n°800101, située sur la rivière Harricana et implantée à la municipalité de Pikogan, à 3,1 km en aval de la ville d'Amos.

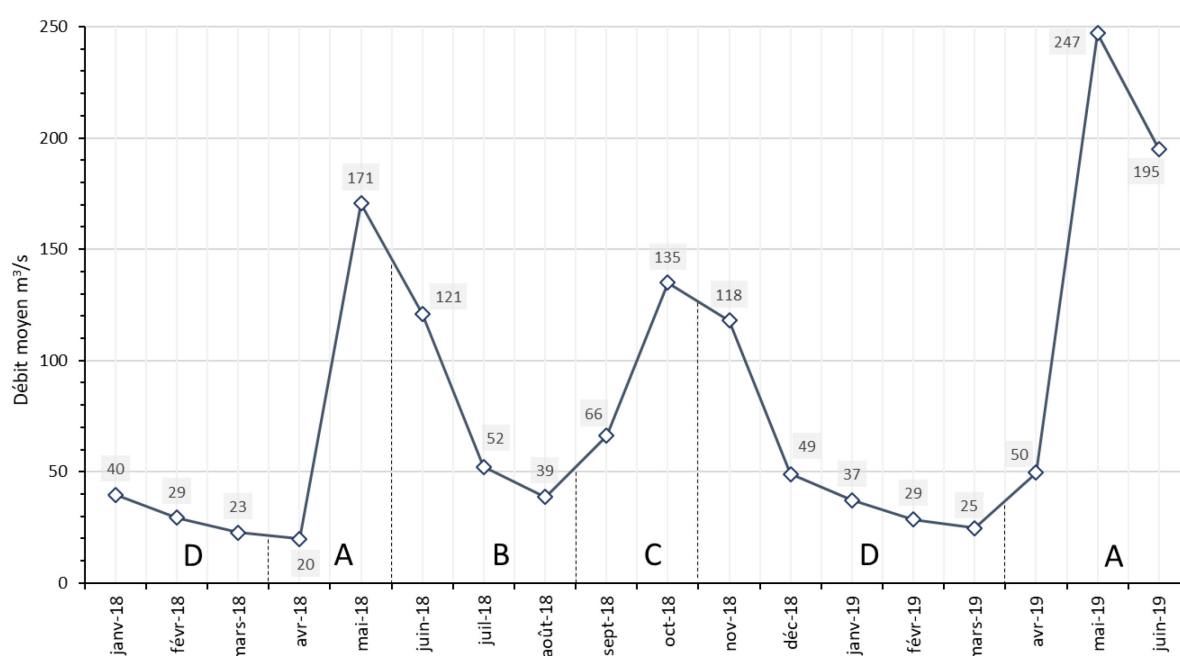


Figure 5.5 : Débits moyens mensuels, de janvier 2018 à juin 2019, relevés à la station Pikogan (cehq.gouv.qc.ca)

### 5.3.1 Paramètres physicochimiques

Les paramètres physicochimiques de la rivière Harricana ont tous été mesurés *in situ* sur chaque site d'échantillonnage, excepté pour l'alcalinité. Durant la campagne de mai 2019, en raison d'un problème d'accessibilité au point d'échantillonnage, aucune mesure ni prélèvement n'a pu être réalisé pour le site HA-S17. Les résultats moyens obtenus pour chaque paramètre mesuré durant les 4 campagnes sont présentés dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Moyenne des paramètres physicochimiques mesurés pour chaque campagne d'échantillonnage

Paramètres	Août-2018	Oct-18	Mars-19	Mai-19
Température (°C)	22,7	2,9	0,3	6,7
pH* (-)	7,5	6,6	7,2	6,3
Oxygène dissous (mg/L)	7,8	12,7	8,9	11,2
Saturation (%)	92	90,5	72,6	91,2
Conductivité spécifique (µS/cm)	77,7	71	114,3	53,8
POR (mV)	490,2	158,8	38,1	125,8
Alcalinité (mgCaCO <sub>3</sub> /eq)	18,9	14,2	25,6	17,6

\*Moyenne log des concentrations  $[H^+] = 10^{-pH}$  puis recalculer via  $pH = -\log_{10}[H^+]$

N = 7 (excepté pour le mois de mai 2019)

Des graphiques illustrant les variations saisonnières pour la température et le POR sont présentés à la Figure 5.6. Ces graphiques représentent successivement les valeurs mesurées pour chaque campagne d'échantillonnage (août, octobre, mars, mai) pour chacun des sites suivant l'ordre S12 à S18. Ces représentations permettent de suivre l'évolution des paramètres physicochimiques dans le temps et dans l'espace en suivant le transect établi sur la rivière Harricana.

Les mesures montrent que la température de la rivière Harricana varie entre 0 et 25°C sur les 4 périodes de suivi, avec des températures moyennes saisonnières de 22,7; 2,9; 0,3; et 6,7 °C pour les mois d'août, octobre, mars et, mai, respectivement. Les valeurs de POR mesurées indiquent des conditions fortement oxydantes au mois d'août 2018. Les valeurs situées entre 384 et 843 mV étant les plages de POR les plus élevées mesurées sur l'ensemble des échantillonnages effectués. Durant le reste du suivi saisonnier, le POR diminue progressivement avec des valeurs comprises entre 226 et 132 mV au mois d'octobre 2018, puis de 188 à -322 mV au mois de mars 2019. Ceci semble indiquer que le milieu évolue vers des conditions plus réductrices. Certaines mesures prises au mois de mars 2019, lorsque la glace recouvre la rivière, indiquent les conditions les plus réductrices, à l'instar des points HA-S16 et HA-S17 où les valeurs mesurées étaient de -309 et -322 mV, respectivement. Pour le mois de mai 2019, les valeurs mesurées étaient faiblement oxydantes avec des valeurs comprises entre 107 mV à 140 mV.

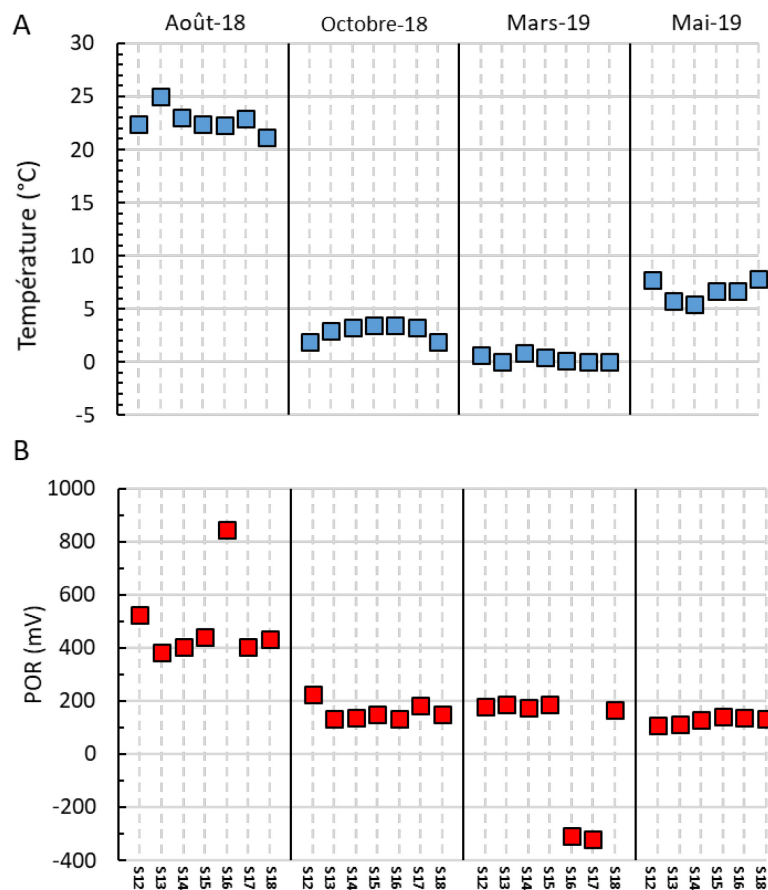


Figure 5.6 : Variations saisonnière et spatiale des paramètres de la température et du POR d'août 2018 à mai 2019

Des variations notables de la concentration en OD ont été constatées pour chaque période d'échantillonnage. Au mois d'août 2018, les valeurs obtenues sur chaque site sont les plus basses mesurées sur l'ensemble des périodes d'échantillonnage avec des valeurs comprises entre 6,6 mg/L et 8,96 mg/L pour une moyenne 7,8 mg/L. Ces faibles valeurs pourraient être en lien avec la stratification thermique qui se produit en période estivale dans les lacs, qui de fait peuvent également influencer les concentrations en OD dans les rivières. Comme évoqué précédemment (section 2.2.4.1), la période estivale correspond à une période où le réservoir se stratifie et l'activité métabolique bactérienne aérobie est élevée, occasionnant une consommation importante de l'OD. La concentration en OD dans l'eau est alors susceptible de diminuer progressivement en profondeur. À l'interface eau-sédiment, les micro-organismes vont migrer des sédiments vers la colonne d'eau à la recherche d'oxygène, ce qui aura pour effet de déplacer la limite d'oxydoréduction biologique.

Au début de l'automne, la déstabilisation de la stratification thermique des réservoirs, induite par les brassages automnaux, permet à la colonne d'eau de se réapprovisionner en oxygène. Les valeurs mesurées durant le mois d'octobre 2018 confirment cette tendance avec des concentrations comprises entre 15,8 et 11,9 mg/L, pour une moyenne de 12,7 mg/L.

En hiver, avec le couvert de glace, les eaux de surface ne sont plus directement exposées aux apports atmosphériques d'oxygène, ce qui diminue la concentration en OD dans l'épilimnion. De plus, une stratification inverse se produit. La densité de l'eau est la plus élevée à 4°C, ainsi les eaux superficielles sont plus froides et un peu moins denses (0°C) que les eaux profondes (4°C). La température de l'eau est ainsi légèrement plus élevée en profondeur, de même que la concentration en OD. Les valeurs mesurées durant le mois de mars 2019 confirment cette tendance avec des concentrations comprises entre 8,34 mg/L et 9,45 mg/L, pour une moyenne de 8,9 mg/L.

Au printemps, la fonte du couvert de neige engendre la seconde période de brassage annuelle. L'exposition au vent et l'apport en oxygène atmosphérique qui en résulte suffit à déclencher le mélange complet de la colonne d'eau et à réapprovisionner le milieu en OD. Les concentrations mesurées durant le mois de mai 2019 confirment cette tendance avec des concentrations comprises entre 10,34 mg/L et 11,54 mg/L, pour une moyenne de 11,2 mg/L.

Les variations de concentration en OD dans les rivières peuvent être influencées de plusieurs façons notamment par la température, les réactions d'oxydation et, comme évoqué précédemment, par l'activité métabolique des organismes aquatiques. Les pertes d'OD peuvent être issues de l'apport de matières organiques (MO) naturelles qu'elles soient issues du ruissellement terrestre ou amenées par les eaux d'infiltration souterraines. Une présence importante de MO peut aussi avoir une influence sur la respiration des organismes aquatiques (autotrophe et hétérotrophe) et donc sur les variations en OD (Villeneuve et al., 2007). La demande en oxygène des sédiments est aussi un facteur de la diminution en OD, en particulier pour une rivière dans laquelle s'accumulent des sédiments en période d'étiage (période estivale) charriés par la présence de réservoirs le long du cours d'eau (Chaudhury et al., 1998). Cette demande en oxygène des sédiments implique l'activité benthique autotrophe, l'activité bactérienne et de nombreuses réactions chimiques d'oxydation, dont celle du Mn. Cela rend difficile de déterminer l'influence de ces différents facteurs sur le bilan de l'oxygène (Villeneuve et al., 2007). Enfin, la température influence la concentration d'oxygène de deux façons. La solubilité de l'oxygène dans l'eau diminue lorsque la température augmente, ce

qui induit une diminution de la concentration en oxygène à saturation. La température de l'eau influe également sur l'activité des micro-organismes aquatiques. Par ailleurs, la diminution de l'oxygène peut également être compensée par un apport atmosphérique et issu de la photosynthèse des plantes aquatiques et du phytoplancton dont l'activité dépend également de l'énergie solaire en période diurne. Ces différents facteurs d'influence sur le taux de consommation en OD sont des paramètres qu'il est nécessaire de prendre en compte pour évaluer de manière cohérente le bilan de l'oxygène en milieu aquatique. Les graphiques illustrant les variations saisonnières de l'OD et du pH sont présentés en Figure 5.7.

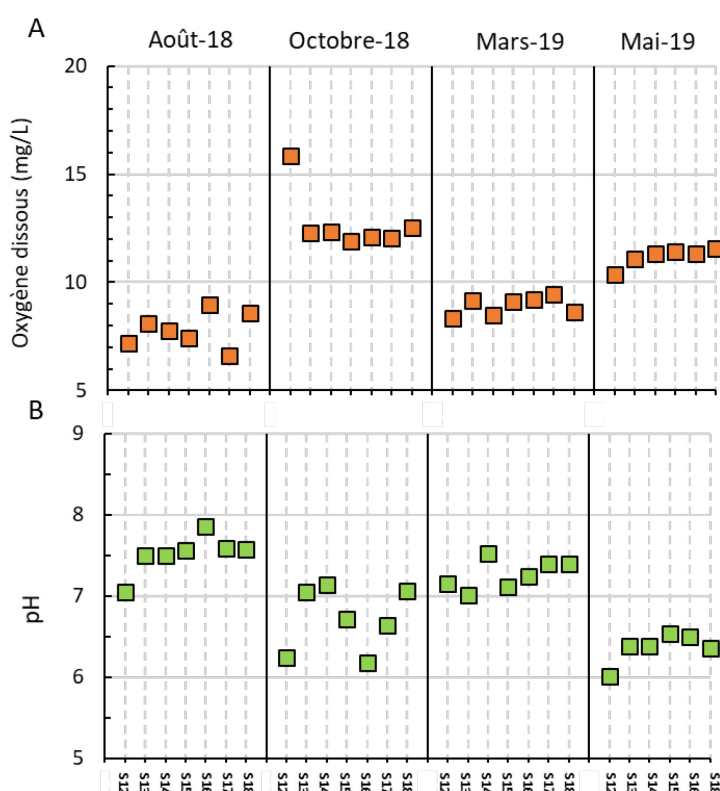
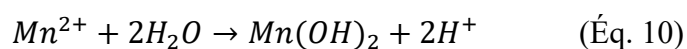
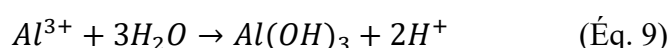
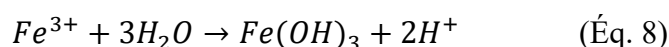
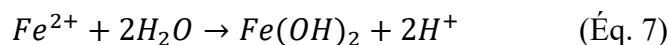


Figure 5.7 : Variations saisonnières et spatiales des paramètres de l'OD et du pH d'août 2018 à mai 2019

Les valeurs de pH semblent subir une fluctuation saisonnière avec des valeurs proches de la neutralité lors des périodes estivales et hivernales. Cela correspond à des périodes où le débit de la rivière est le plus faible. En effet, les valeurs mesurées au mois d'août 2018 varient entre 7 et 7,86, pour une moyenne de 7,5. Au mois de mars 2019, les gammes de pH sont similaires avec des valeurs comprises entre 7 et 7,5, pour une moyenne de 7,2. À l'inverse, les moyennes de pH

obtenues en périodes automnales et printanières, périodes de crue liées à des épisodes de précipitation et à la fonte des neiges, sont légèrement plus acides. Au mois d'octobre 2018, le pH mesuré oscillait entre 6,1 et 7,1, pour une moyenne de 6,6. En mai 2019, la gamme de pH mesurée était comprise entre 6 et 6,5, pour une moyenne de 6,3. Cette acidification épisodique des cours d'eau est un phénomène couramment observé pendant les périodes où les débits sont importants (Wellington et Driscoll, 2004; Alexander et al., 2017).

Cette acidification est généralement de courte durée (heures à quelques semaines) et se produit lorsque le milieu n'est plus en mesure de neutraliser l'acide entrant. Une acidification légère à modérée des eaux de surface a déjà été constatée à la suite de précipitations importantes ou lors de la fonte massive des neiges par le rinçage ou par l'infiltration d'acide organique contenu dans le sol (Wellington et Driscoll, 2004). Dans les cours d'eau et les rivières, cette diminution du pH peut également être associée à des concentrations élevées en métaux acidogènes ou générateurs d'acidité. La production d'ion  $H^+$  lors de leur hydrolyse est montrée dans les équations suivantes pour le  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , l' $Al^{3+}$  et le  $Mn^{2+}$  :



Certains métaux sont très solubles en conditions acides et peuvent être mobilisés depuis les sols par la dissolution des minéraux ou des composés organiques et par les eaux de ruissellement vers les cours d'eau. Ils peuvent aussi être remobilisés à partir des sédiments de cours d'eau lors de l'acidification des eaux de surface. Durant l'hiver, les métaux apportés naturellement ou de façon anthropique par les précipitations peuvent s'accumuler dans la couverture neigeuse. À la fonte, une grande quantité de composants dont les métaux traces, capables de s'oxyder, sont relâchés. Cela contribue à diminuer le pH de l'eau de fonte qui se concentre ensuite dans les rivières et les lacs (Wellington et Driscoll, 2004; Alexander et al., 2017).

L'analyse de l'alcalinité en laboratoire, présentée en Figure 5.8, tend à confirmer cette tendance d'une légère acidification saisonnière du milieu. Au mois d'août 2018, l'alcalinité était comprise en 15,28 et 19 mgCaCO<sub>3</sub>/eq, pour une moyenne de 18,9 mgCaCO<sub>3</sub>/eq. En octobre 2018, ces valeurs diminuent sensiblement autour d'une plage de concentration située entre 6,64 et 16,56 mgCaCO<sub>3</sub>/eq, pour une moyenne de 14,2 mgCaCO<sub>3</sub>/eq. Lors des deux dernières campagnes d'échantillonnage, la différence d'alcalinité est plus importante.

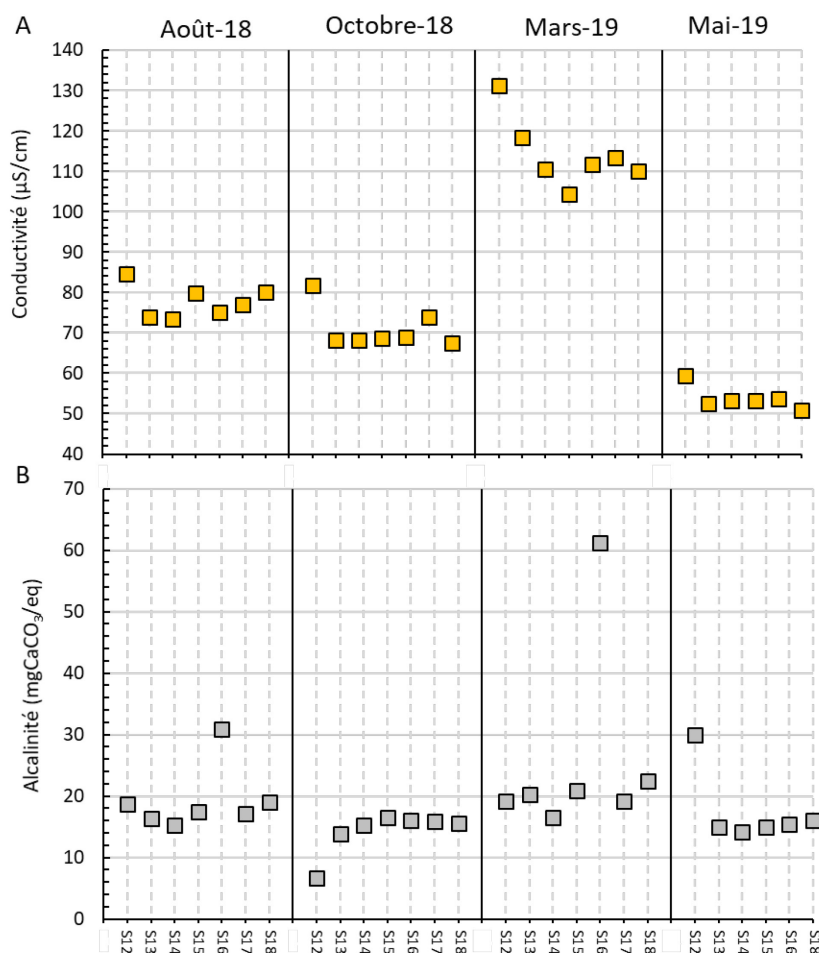


Figure 5.8 : Variations saisonnière et spatiale des paramètres de la conductivité et de l'alcalinité d'août 2018 à mai 2019

En mars 2019, les valeurs oscillaient entre 16,4 et une valeur 60,2 mgCaCO<sub>3</sub>/eq, pour une moyenne 25,6 mgCaCO<sub>3</sub>/eq. Au mois de mai, l'alcalinité semble être légèrement redescendue, avec des valeurs comprises entre 14 et 30 mgCaCO<sub>3</sub>/eq.



Les variations saisonnières de la CE pour chaque site d'échantillonnage sont présentées en Figure 5.8. La CE représente la quantité d'ions dans une solution. Elle augmente lorsque la concentration des ions augmente. L'intérêt de mesurer ce paramètre est de suivre l'évolution des métaux en solution. Pour le mois d'août 2018, les valeurs de CE mesurées sur l'ensemble des sites de prélèvement étaient comprises entre 73,5 et 84,6  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , avec une moyenne de 77,7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Les mesures pour le mois d'octobre sont similaires avec une gamme de valeur située entre 67,5 et 81,7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Ces mesures sont similaires à celles présentes sur la Banque de données sur la qualité du milieu aquatique (BQMA) et relevées par deux stations implantées sur la rivière Harricana à savoir : la station n°08010064 située au pont-route 111 en amont d'Amos et qui se trouve proche du site de prélèvement HA-S15 et la station n° 08010063 située au pont couvert Émery-Sicard à 15 km en aval d'Amos, qui se trouve proche du site de prélèvement HA-S16. Les moyennes des valeurs mesurées en 2016 et 2017 étaient de 73  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et de 88,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pour le mois d'août et d'octobre, respectivement. En mars 2019, les valeurs mesurées ont quasiment doublé pour l'ensemble des sites avec des valeurs comprises entre 104,3 et 131,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pour une moyenne de 114,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Enfin, pour le mois de mai 2019, ses valeurs ont été diminuées de plus de deux fois en passant à une des valeurs comprises entre 50,8 et 59,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , pour une moyenne de 53,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### 5.3.2 Variations des éléments traces et ions majeurs

Les eaux de la rivière Harricana ont été échantillonnées quatre fois sur chaque site de prélèvement, à 30 cm sous la surface durant la période août 2018 à mai 2019 : les 2, 3 et 9 août 2018; les 26 et 30 octobre 2018; le 20, 27 et 28 mars 2019 et le 23 mai 2019. Les diagrammes de la Figure 5.9 présentent les concentrations en  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , et  $\text{Cl}^-$  obtenues par ICP-AES, pour les sept sites, par période d'échantillonnage. Le  $\text{Ca}^{2+}$  et les sulfates sont les ions qui présentent une distribution spatiale et temporelle la plus variable par rapport aux autres ions majeurs analysés.

Concernant les sulfates, il s'agit de l'anion majeur qui a été analysé avec les concentrations les plus élevées, il est celui qui possède le plus de variations dans le temps. La concentration dans les eaux au mois d'août 2018 est de 11,39 mg/L, en moyenne. Une augmentation importante de sa concentration dans l'eau se produit durant les périodes d'octobre 2018 et mars 2019 (Figure 5.9) avec des moyennes de 16,71 et 20,71 mg/L, respectivement. En mai 2019, les concentrations ont chuté pour arriver à leurs valeurs les plus basses obtenues sur l'ensemble des échantillonnages, avec une moyenne de 6,67 mg/L. La prédominance du sulfate dans les eaux de surface analysées

est en adéquation avec la représentation du faciès hydrochimique présenté à la Figure 5.4. Celle-ci représentait une eau tendant vers une composition de type chloruré, sulfaté calcique et magnésienne Cl-SO<sub>4</sub>-Mg en période automnale et hivernale. Ces teneurs élevées en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> peuvent s'expliquer par la nature des formations géologiques qui constituent les aquifères rocheux de la zone d'étude (Figure 5.1). En effet, les interactions eau-roches qui ont lieu dans ces formations peuvent affecter la composition chimique de l'eau y circulant. La région possédant d'importantes minéralisations riches en sulfure, les teneurs élevées en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pourraient en partie être expliquées par l'oxydation de ces minéraux sulfurés.

Le Ca<sup>2+</sup> présente une variation saisonnière moins marquée avec des concentrations moyennes similaires en août et en octobre 2018, soit 8,97 mg/L et 8,05 mg/L, respectivement. Une légère augmentation des concentrations a été constatée en mars 2019, avec une moyenne de 10,57 mg/L, pour redescendre à son seuil le plus bas analysé en mai 2019, soit une moyenne de 6,05 mg/L (Figure 5.9).

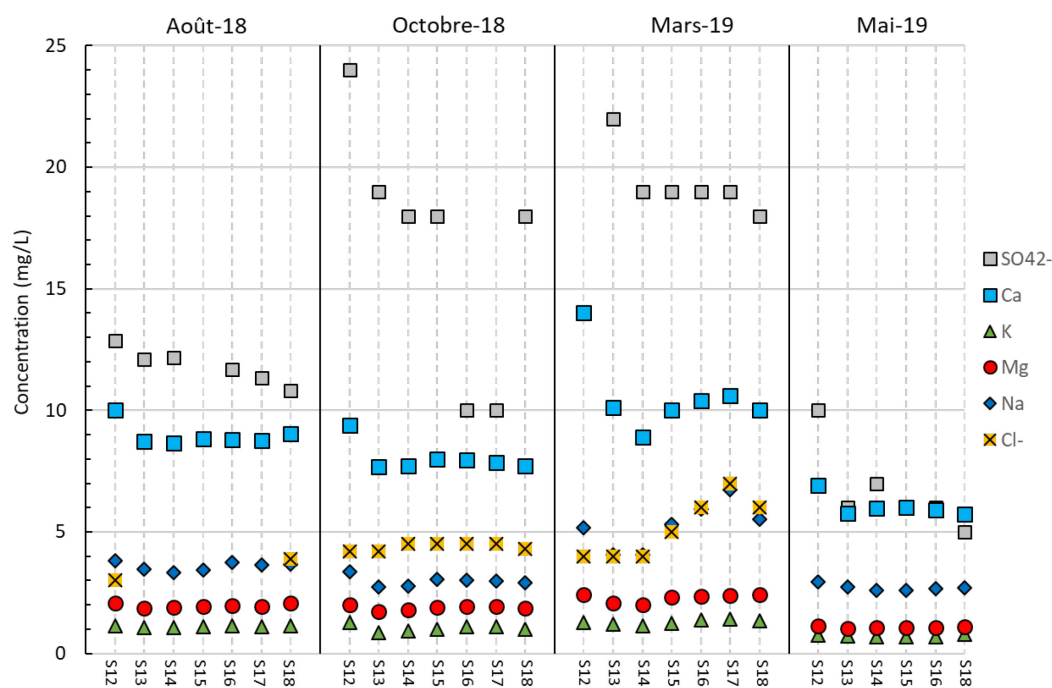


Figure 5.9 : Concentrations en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, pour les 7 sites échantillonnés entre août 2018 et mai 2019

Concernant les autres éléments traces dominants (Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, et Cl<sup>-</sup>), les concentrations analysées sont majoritairement similaires entre chaque campagne d'échantillonnage. Les résultats obtenus pour chaque site sont présentés dans le Tableau 5.9.

Les diagrammes de la Figure 5.10 présentent les concentrations en Al, Fe et Mn obtenues par ICP-AES, pour les sept sites par période d'échantillonnage. On peut constater que le fer est l'élément le plus abondant dans les eaux de surface et semble subir une variation de concentration décroissante d'octobre 2018 à mai 2019. En août, les concentrations moyennes analysées sur tous sites confondus étaient de 0,9 mg/L. Au mois d'octobre, les concentrations baissent sensiblement pour atteindre une moyenne de 0,75 mg/L. Cette tendance se poursuit en mars et, mai avec des concentrations moyennes de 0,58 et 0,35 mg/L, respectivement. L'Al semble suivre la même tendance saisonnière que le Fe, avec des concentrations moyennes de 0,66, 0,42, 0,36 et 0,28 mg/L pour les mois d'août-octobre 2018 et mars-mai 2019, respectivement.

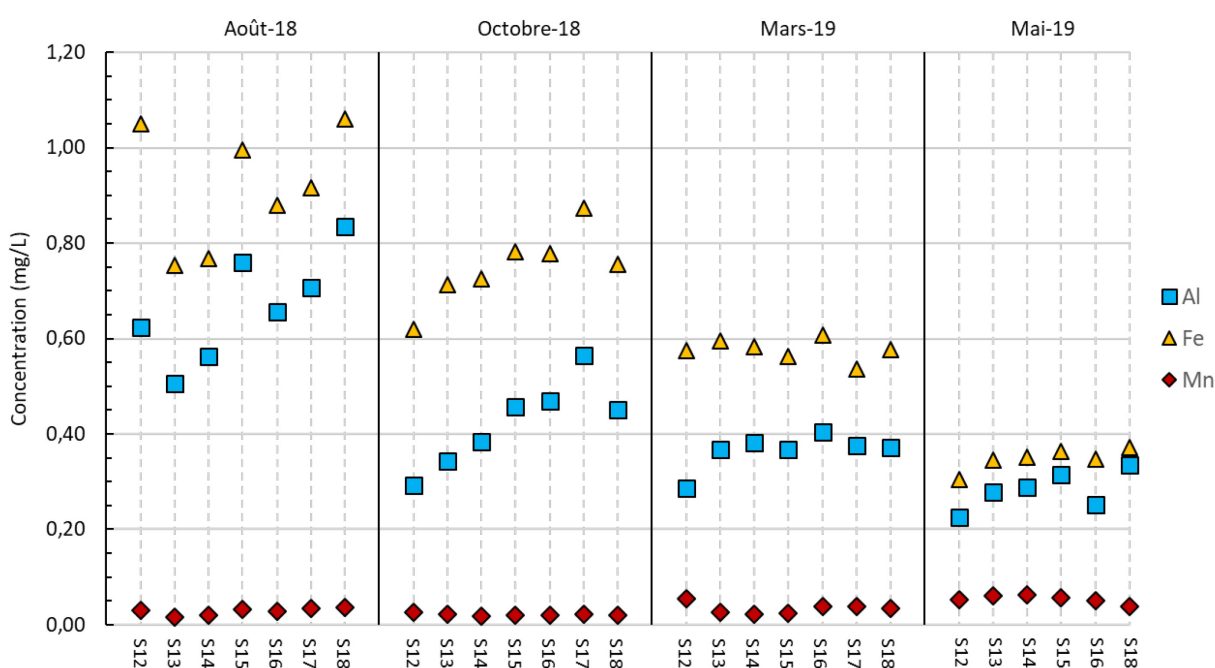


Figure 5.10 : Concentrations en Al, Fe, Mn pour les 7 sites échantillonnées entre août 2018 et mai 2019

Les paramètres suivants : arsenic (As), chrome (Cr), cobalt (Co), cadmium (Cd), plomb (Pb) se retrouvent sous la limite de détection (LMD).

### 5.3.3 Évolution spatiale et temporelle des concentrations en manganèse

#### 5.3.3.1 Phase dissoute : suivi du manganèse dans les eaux de surface

Les variations saisonnières en fonction des points d'échantillonnage du Mn dissous analysés dans les eaux de surface seront présentées dans cette section. Le Tableau 5.5 regroupe les concentrations en Mn obtenues par ICP-MS sur les échantillons d'eau prélevés.

Tableau 5.5 : Concentration en Mn dissous ( $\mu\text{g/L}$ ) mesurée dans la rivière Harricana pour chacune des campagnes d'échantillonnages d'août 2018 à mai 2019.

Site	Août-18 Mn dissous	Oct-18 Mn dissous	Mars-19 Mn dissous	Mai-19 Mn dissous
HA-S12	27,2	24	46	51,5
HA-S13	17,4	23	30	58
HA-S14	20,2	17	28	69
HA-S15	29	19	27	50,1
HA-S16	26	18	47	57
HA-S17	31,1	21	16	n/a
HA-S18	33,7	18	27	41
<b>Moyenne</b>	26,37	20	31,57	54
<b>Écart-type</b>	5,81	2,71	11,15	8,71

N = 7 (excepté pour le mois de mai 2019) ; n/a : non analysé

Les graphiques présentés à la Figure 5.11 permettent de visualiser les variations saisonnières des concentrations en Mn dissous en comparaison avec les autres éléments analysés à savoir : Ti, Ni, Cu et Zn et dont les valeurs étaient au-dessus des LMD, sur l'ensemble des sites d'échantillonnage d'août 2018 à mai 2019.

Sur les cinq éléments présentés en Figure 5.11, le Mn est celui qui possède la concentration moyenne la plus élevée pour chaque période d'échantillonnage. Le suivi des concentrations en Mn dissous a permis de mettre en évidence plusieurs tendances. En périodes estivale et automnale, les concentrations en Mn dissous sont les plus faibles et relativement proches (Figure 5.11), avec des valeurs moyennes de  $26,37 \mu\text{g/L}$  et  $20 \mu\text{g/L}$ , respectivement. Cependant, les concentrations pour le mois d'août 2018 ont tendance à être légèrement plus élevées que les valeurs du mois d'octobre.

Cette tendance se confirme pour l'ensemble des points d'échantillonnage, à l'exception du site HA-S13. Les débits mesurés sur place étaient relativement peu élevés, avec des valeurs allant de 8,4 m<sup>3</sup>/s à 55,2 m<sup>3</sup>/s, pour une moyenne de 37,7 m<sup>3</sup>/s.

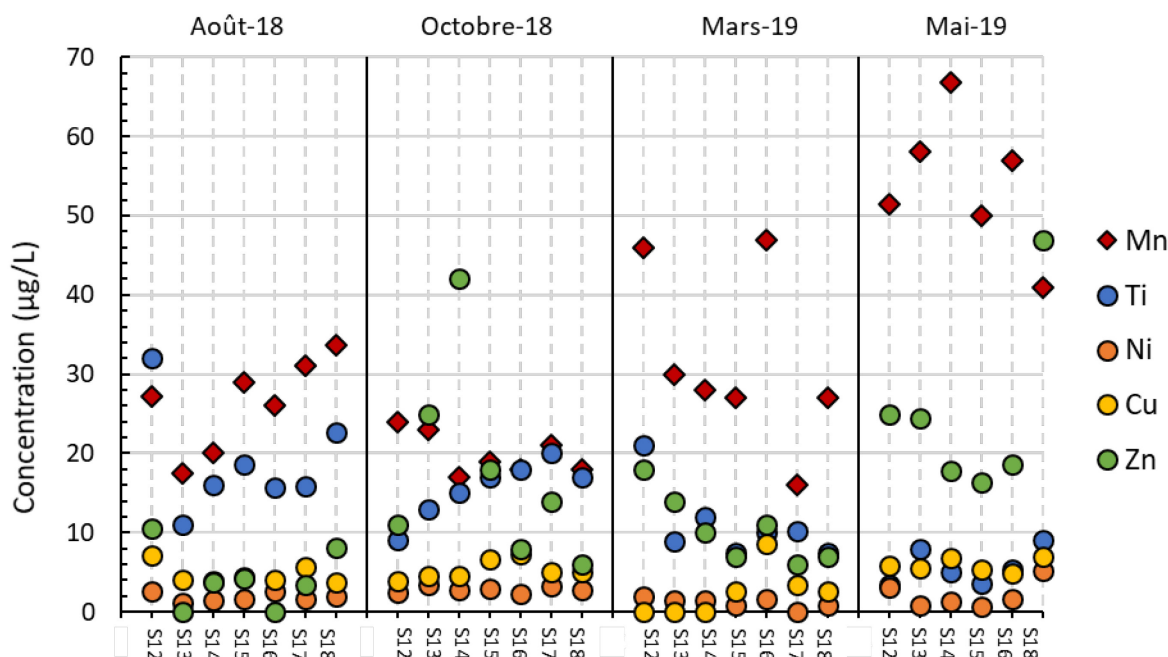


Figure 5.11 : Comparaison des variations de concentration de manganèse dissous saisonnière et spatiale avec d'autres métaux d'août 2018 à mai 2019 (résultats ICP-MS en µg/L)

Les concentrations en Mn dissous obtenues pour le mois de mars 2019 indiquent un pic de concentration. En comparaison avec le mois d'octobre 2018, les concentrations sont 1,5 fois supérieures, avec des valeurs comprises entre 16 µg/L et 47 µg/L pour une moyenne de 31,6 µg/L, pour les sites HA-S12 et HA-S16. Certaines concentrations étaient même près de deux fois supérieures aux valeurs estivales et automnales sur les mêmes sites. Durant cette période, les débits mesurés par la station Pikogan, soit à 3,1 km en aval du site HA-S15, étaient de 26,3 m<sup>3</sup>/s.

Au mois de mai, la concentration en Mn dissous est en moyenne deux fois supérieure pendant les crues et montre les concentrations les plus élevées, comme l'illustre la Figure 5.5A représentant les débits moyens mensuels. Pour l'ensemble des sites échantillonnés, les concentrations maximales en Mn dissous ont toutes été atteintes durant le mois de mai 2019 (Tableau 5.5), avec des valeurs comprises entre 41 et 69 µg/L, pour une moyenne de 54 µg/L. Ces résultats se situent durant la période mi-avril à mi-mai, lors de laquelle la fonte des neiges dans le bassin versant de la

rivière Harricana engendre une augmentation des débits, comme observée à la Figure 5.4A. En mai 2019, les débits mesurés aux sites d'échantillonnage HA-S12 et HA-S15 oscillaient entre 138,8 m<sup>3</sup>/s et 235 m<sup>3</sup>/s, respectivement.

Les résultats semblent démontrer un épuisement progressif du Mn dissous dans la rivière durant la période estivale et automnale, après la décharge de la fonte des neiges ayant lieu en mai. Le Mn dissous commencerait à s'accumuler durant l'hiver (décembre-mars) proche de la surface de la rivière dont le débit devient faible (Figure 5.4) et potentiellement dans l'hypolimnion des lacs, lorsque ceux-ci sont recouverts de glace. Au printemps, essentiellement durant la période de fonte du mois de mai, des concentrations en Mn dissous importantes seraient alors libérées. Certaines concentrations sont même plus de trois fois supérieures sur certains sites entre août 2018 et mai 2019, à l'exemple du site HA-S14 dont la concentration en Mn dissous est passée de 20,2 µg/L à 69 µg/L pour ces deux périodes respectives.

### 5.3.3.2 Phase particulière : suivi du manganèse dans les sédiments en suspension

Les sédiments en suspension analysés et récoltés sont issus des eaux de surface prélevées entre 30 et 40 cm de profondeur. L'eau a été filtrée en laboratoire le jour même du prélèvement, le montage utilisé est présenté en section 3.2.3. Le Tableau 5.6 présente les résultats des teneurs en sédiments en suspension mesurés dans les eaux de la rivière Harricana et les concentrations en Mn associées, pour un volume d'eau filtrée de 2,5 L, pour les 4 campagnes d'échantillonnage.

Tableau 5.6 : Teneurs en sédiments en suspension (mg/L) et concentration en Mn dans les sédiments (mg/kg) par campagne d'échantillonnage

Site	Août - 2018		Octobre - 2018		Mars - 2019		Mai - 2019	
	SES mg/L	Mn mg/kg	SES mg/L	Mn mg/kg	SES mg/L	Mn mg/kg	SES mg/L	Mn mg/kg
HA-S12	8,3	0,26	71,9	0,01	20,0	0,005	17,4	0,05
HA-S13	6,5	0,32	71,1	0,01	6,8	0,05	12	0,07
HA-S14	3,7	0,54	50	0,01	14,3	0,02	24	0,04
HA-S15	9,5	0,21	95,9	0,01	27,3	0,009	12	0,09
HA-S16	10,5	0,25	173,8	0,004	24	0,01	8	0,20
HA-S17	14,2	0,21	90	0,01	40	0,007	n/a	n/a
HA-S18	7,5	0,36	9,4	0,05	40	0,008	16,7	0,06
<b>Moyenne</b>	8,6	0,31	80,3	0,01	24,6	0,02	15	0,09
<b>Écart-type</b>	3,17	0,12	50,3	0,02	12,4	0,02	5,6	0,06

N = 7 (excepté pour le mois de mai 2019) ; n/a : non analysé

Au mois d'août, en période estivale que le Mn atteint son pic de concentration dans les SES avec des valeurs comprises entre 0,21 et 0,54 mg/kg, pour une moyenne de 0,31 mg/kg. Les concentrations mesurées pour les autres éléments traces analysés notamment l'Al, le Fe, le Ni, le Ti et le Cu sont également les plus élevées à cette période de l'année. L'une des explications probables serait que cette concentration élevée serait due au faible débit de la rivière et à des conditions moins réductrices en période d'étiage. La concentration en Mn dans les SES serait donc davantage concentrée dans la rivière en période estivale. Une autre possibilité serait en lien avec la stratification des réservoirs en période estivale et les variations des conditions d'oxydoréduction et de pH associés. En été, la stratification estivale de l'eau confère un profil oxydant à la partie épilimnique de la rivière (Figure 5.5) tandis que l'hypolimnion demeure réducteur en raison de l'absence de mélange de la colonne d'eau. Ce n'est que lors du brassage automnal que l'hypolimnion retrouve des conditions plus oxydantes. Les conditions étant moins réductrices et le pH plus élevé en été, le milieu est donc favorable aux processus d'oxydation (généralisant du Mn particulaire) au détriment des processus de réduction (généralisant du  $Mn^{2+}$  dissous) du Mn et des autres éléments traces métalliques. Il est donc raisonnable de penser qu'en période estivale, les conditions plus oxydantes (Figure 5.5B) et le pH plus élevé (Figure 5.6B), contribuent à l'oxydation des métaux vers des formes insolubles, ces dernières étant ensuite évacuées dans les rivières.

Les graphiques en échelle logarithmique présentés à la Figure 5.11 permettent de visualiser les variations saisonnières des concentrations en Mn particulaire et de les comparer avec les autres éléments analysés (Al, Fe, Ni, Ti et Cu).

Au mois d'octobre 2018, les concentrations en Mn dans les SES sont quatre fois moins importantes, malgré les périodes de précipitation et de brassage automnal. Les concentrations mesurées dans les SES sont comprises entre 0,004 et 0,05 mg/kg, pour une moyenne de 0,01 mg/kg. En mars 2019, les concentrations sont légèrement plus basses avec des valeurs comprises entre 0,005 mg/kg et 0,057 mg/kg, pour une moyenne de 0,02 mg/kg. Comme évoqué précédemment, une stratification inverse se produit dans les lacs à cette période de l'année, du fait que l'eau est plus dense en profondeur et où la température est proche de 4°C alors que la température est de 0°C à proximité de la surface. Comme en été, cette stratification empêche le mélange du réservoir. Le POR demeure élevée dans l'épilimnion, mais moindre à celle obtenue en été à cause du couvert de glace, et faible en profondeur. La colonne d'eau étant majoritairement en conditions réductrices, cela peut

expliquer la faible concentration de Mn particulaire, mais également des autres éléments traces métalliques en surface comme le montrent les valeurs pour le mois de mars 2019. La Figure 5.12 compare les variations de concentration du Mn avec d'autres métaux (Al, Fe, Ni, Ti et Zn) présents en suspension dans la rivière Harricana. Les résultats, présentés en Figure 5.12 ont été obtenus sur la base d'une filtration de 2,5 L d'eau par échantillon puis d'une digestion des filtres contenant les SES, suivant la méthode décrite en section 3.2.4.3. Par la suite, l'analyse ICP-AES a porté sur des échantillons de lixiviant de 50 mL.

Au mois de mai 2019, les concentrations en Mn particulaire sont de nouveau en hausse, avec des valeurs comprises entre 0,20 et 0,005 mg/L, pour une moyenne de 0,09 mg/L, soit plus de quatre fois plus importante que celle du mois de mars. À la même période, les autres métaux traces (Al, Fe, Ni, Ti, et Zn) connaissaient également une augmentation de leur concentration dans les SES. Cette augmentation pourrait être en partie liée à la période de la fonte des neiges, qui sont des épisodes dans les cours d'eau et les rivières souvent associés à des apports élevés en contaminants.

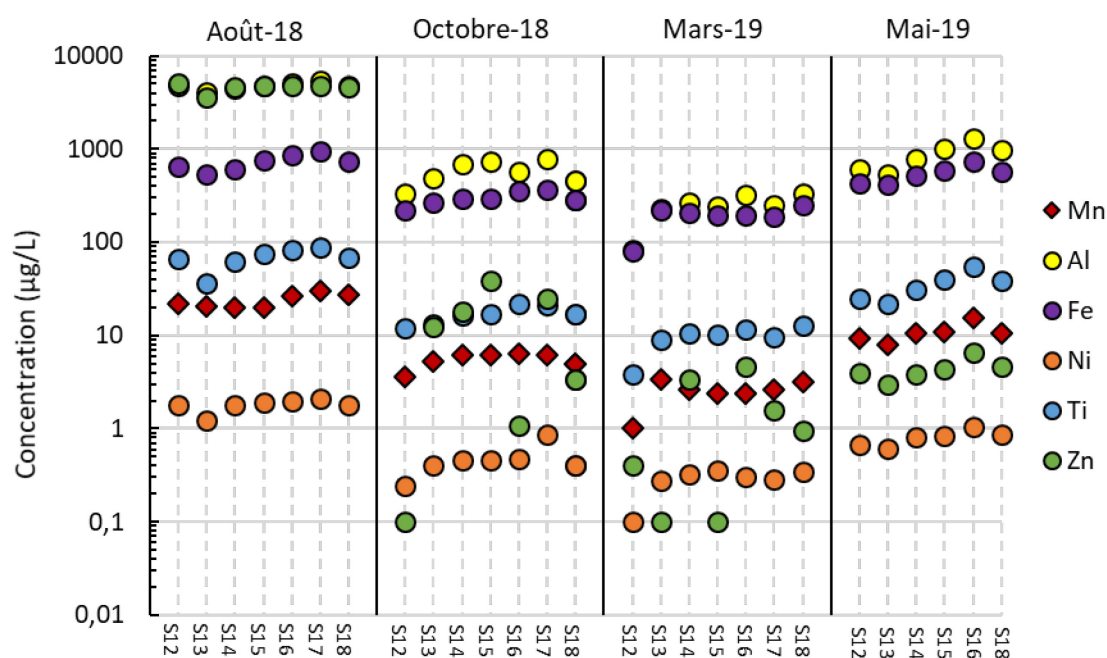


Figure 5.12 : Comparaison des variations de concentration de manganèse en suspension saisonnière et spatiale avec d'autres métaux d'août 2018 à mai 2019 (µg/L)

En effet, lors de la période de fonte, les métaux sont libérés du couvert de neige ou lessivés depuis les sols. Ils sont transportés par les eaux de ruissellement vers les cours d'eau récepteurs



(John et Leventhal, 1995). Le Tableau 5.7 détaille les concentrations en Mn particulaire (mg) présente dans la rivière Harricana pour chaque saison d'échantillonnage.

Tableau 5.7 : Concentration en Mn particulaire dans les eaux de la rivière Harricana

Site	Août – 2018	Octobre-2018	Mars-2018	Mai-2018
	mg Mn/L	mg Mn/L	mg Mn/L	mg Mn/L
HA-S12	0,022	0,004	0,001	0,009
HA-S13	0,021	0,005	0,003	0,008
HA-S14	0,020	0,006	0,003	0,01
HA-S15	0,020	0,006	0,002	0,01
HA-S16	0,026	0,006	0,002	0,02
HA-S17	0,030	0,006	0,003	n/a
HA-S18	0,027	0,005	0,003	0,01
<b>Moyenne</b>	0,02	0,006	0,003	0,01
<b>Écart-type</b>	0,004	0,001	0,001	0,003

N = 7 (excepté pour le mois de mai 2019) ; n/a : non analysé

### 5.3.3.3 Comparaison des résultats dissous vs. particulaire

Les concentrations en Mn analysées dans la phase dissoute et particulaire, présentées dans les Tableaux 5.5 et 5.7 respectivement, semblent indiquer que le Mn est davantage présent sous forme sa forme ionique dans les eaux de la rivière Harricana. Pour le mois d'août 2018, les concentrations de Mn dissous et particulaire ont des valeurs proches avec une moyenne de 26,37 et 20 µg/L, respectivement. En octobre 2018, pour le Mn particulaire présent dans l'eau de la rivière, les concentrations sont en nette diminution avec une concentration moyenne qui est plus de trois fois moins importante (6 µg/L) par rapport à la campagne d'échantillonnage précédente. Cette tendance se poursuit en hiver (mars 2019) où les concentrations moyennes en Mn particulaire sont six fois moins importantes (3 µg/L) que durant l'été. À l'inverse, les concentrations en Mn dissous sont à la hausse pour la même période avec des valeurs moyennes dix fois plus élevées (31,57 µg/L), probablement dû aux conditions davantage réductrices, favorisant sa présence sous forme  $Mn^{2+}$ . En mai 2019, les concentrations particulières sont de nouveau en augmentation avec des teneurs moyennes trois fois supérieures (10 µg/L) à celle du mois de mars.

Les résultats semblent démontrer que le transport du Mn dans la rivière Harricana se réalise davantage sous forme dissoute que sous forme particulaire sur l'ensemble des périodes échantillonnées. Les tendances saisonnières observées corroborent les hypothèses selon lesquelles

le pic de Mn dissous en mai dans la rivière résulterait du renversement au printemps du Mn accumulé dans l'hypolimnion des lacs associés (Pontér et al, 1992 ; Gaillardet et al., 2003).

Les histogrammes présentés à la Figure 5.14 permettent d'effectuer une comparaison des variations saisonnières des concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) en Mn dissous (A) et en suspension (B) par site d'échantillonnage d'août 2018 à mai 2019. Les fluctuations saisonnières des phases dissoutes et particulaires du Mn observées dans la rivière Harricana peuvent également être tributaires de facteurs autres que le relargage en période de dégel. En effet, les teneurs en Mn particulaire les plus élevées ont été mesurées en période estivale, avec un maximum de  $30 \mu\text{g/L}$  et une moyenne de  $0,31 \text{ ppm}$  dans les SES. Ceci malgré le fait que la rivière soit en période d'étiage et que de fait, les apports en Mn issus de l'érosion du bassin versant sont présumés plus faibles que durant les périodes de fortes précipitations en automne ou de fonte massive des neiges au printemps. L'une des explications aux pics de Mn particulaires observés pourrait être que les eaux de surface de la rivière possèdent, en moyenne, des conditions oxydantes ( $490,2 \text{ mV}$ ), une température ( $22,7^\circ\text{C}$ ) et un pH ( $7,5$ ) plus élevés à cette période de l'année. Ce qui est favorable à l'augmentation de la cinétique d'oxydation abiotique du Mn. Cependant, le taux d'oxydation abiotique du Mn à des valeurs de pH et de température trouvées dans les eaux de surface de lacs et de rivières est très lent même en conditions oxydantes, pour rappel  $10^6$  fois plus lent que celle du  $\text{Fe(II)}$  à pH 8 et à  $25^\circ\text{C}$  (Morgan, 2000).

L'étude menée par Pontér et al. (1992) sur la rivière, Kalix, en Suède, avait révélé que l'augmentation de la température et du pH en début de période estivale était associée à une diminution du Mn dissous au profit du Mn particulaire. Dans les cas de la rivière Harricana, les concentrations les plus élevées en Mn dissous ont été analysées au mois de mai ( $54 \mu\text{g/L}$  en moyenne), ce qui est plus de deux fois supérieures aux concentrations moyennes mesurées en été ( $26,37 \mu\text{g/L}$ ). Le Mn particulaire suit une tendance inverse avec des valeurs moyennes deux fois supérieures en période estivale ( $20 \mu\text{g/L}$ ) en comparaison avec les valeurs printanières ( $10 \mu\text{g/L}$ ).

La Figure 5.13 présente les variations de concentrations moyennes en Mn dissous et particulaires dans l'eau de la rivière Harricana en comparaison avec les fluctuations moyennes saisonnières de température et de pH.

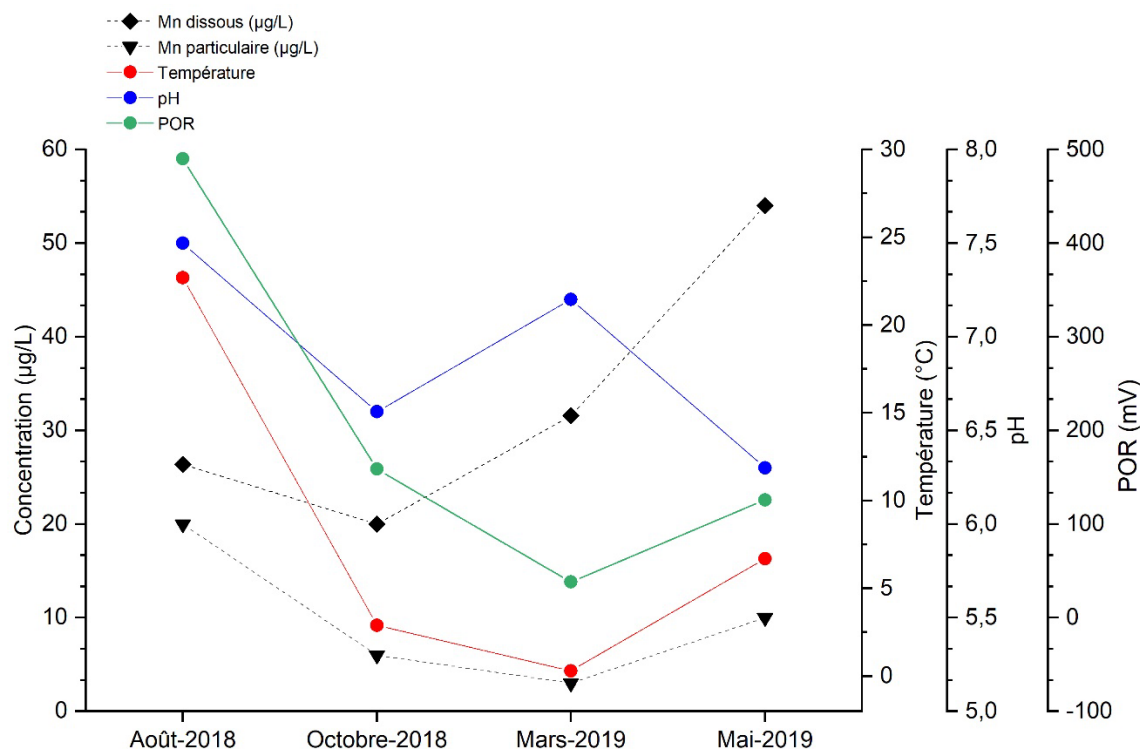


Figure 5.13 : Concentrations moyennes en Mn dissous et particulaires dans l'eau de la rivière Harricana et valeurs de la température et du pH.

La Figure 5.13 suggère que les fluctuations de Mn particulaire sont influencées, en partie, par les variations de température, l'influence du pH est quant à elle moins nette. Il a été rapporté que, dans les eaux lacustres, le Mn peut précipiter en quelques jours, à des valeurs de pH allant jusqu'à 6,5 (Pontér et al., 1992). Par ailleurs, l'étude menée par Tipping (1984) suggère que le taux d'oxydation biologique du Mn(II), dans des échantillons d'eau de deux lacs anglais, Esthwaite Water et Rostherne Mere, serait optimal pour des températures, variant de 15°C à 30°C, dans la plage de pH de 7 à 8. Il paraît donc plausible que la période estivale et ses températures moyennes de 22,7°C ont stimulé l'activité bactérienne et catalysé l'oxydation et la précipitation du Mn par médiation biologique. De plus, les pH élevés étaient également favorables à la formation de Mn particulaire.

Concernant la répartition du Mn, la dissolution dans la colonne d'eau semble être dominante. Le fait que les concentrations en Mn dissous demeurent plus élevées pourrait s'expliquer par une remobilisation du Mn par dissolution réductrice des oxydes de l'interface eau-sédiments vers la colonne d'eau. Ce mécanisme, bien connu, contrôle naturellement les teneurs en Mn dissous et solides dans les lacs et les rivières, en faisant en sorte que seule une faible fraction du Mn est

incorporée de manière permanente dans les sédiments (Davison et al., 1982). Le Mn qui pénètre dans les lacs et les rivières subit un cycle redox complet. On suppose qu'en période estivale le Mn particulaire fraîchement oxydé dans l'épilimnion aérobie est très réactif. Ainsi, lorsqu'il atteint l'hypolimnion anaérobie et l'interface eau-sédiments, il est probablement rapidement réduit et rejeté dans les eaux sus-jacentes où il s'accumule.

Pendant l'hiver, le Mn qui atteint les sédiments est également en grande partie réduit et rejeté dans l'eau oxique sus-jacente (Davison et al., 1982). Enfin, la majeure partie de l'Abitibi se caractérise par des lacs et des rivières de faibles profondeurs. Par exemple, les profondeurs mesurées au mois de mars 2019, lors des carottages de sédiments, étaient comprises entre 2,10 et 7,75 m. La remobilisation et le transport du Mn associé à ses cycles redox pourraient être grandement facilitée par de faibles profondeurs, ce qui expliquerait, en partie, les concentrations plus élevées de Mn sous forme dissoute.

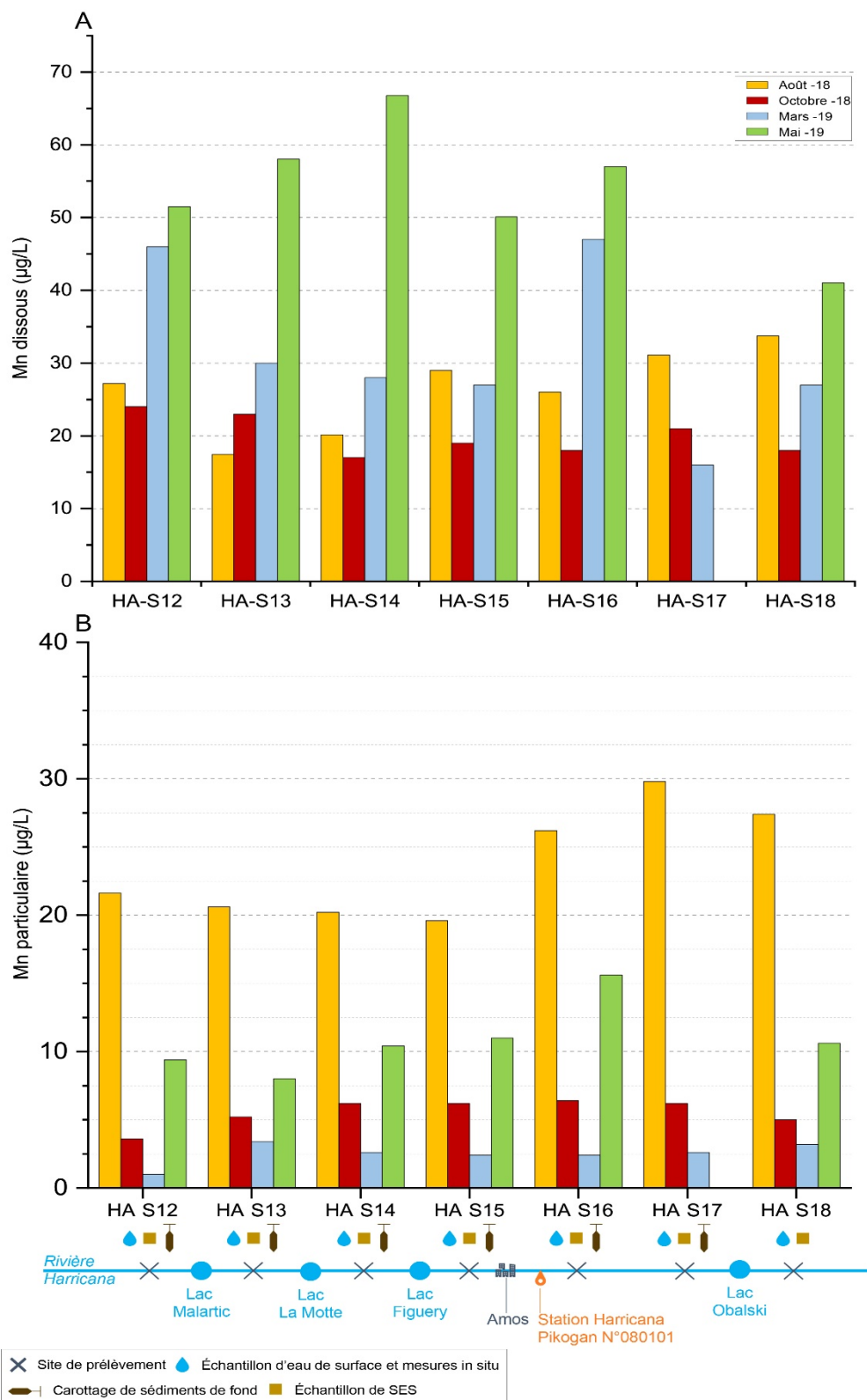


Figure 5.14 : Comparaison des variations saisonnières des concentrations en Mn dissous (A) et en suspension (B) par site d'échantillonnage d'août 2018 à mai 2019.

### 5.3.4 Spéciation temporelle et spatiale du manganèse

#### 5.3.4.1 Calcul des indices de saturation

Les indices de saturation minéralogique (IS), qui indiquent la tendance de l'eau à dissoudre ou à précipiter un ensemble de minéraux, ont été réalisés à partir des données de composition chimique des eaux de surface. Le logiciel de modélisation géochimique PHREEQC et la base de données WATEQ4F (Parkhurst et Appelo, 1999) ont été utilisés pour la modélisation thermodynamique. WATEQ4F est un code de spéciation chimique pour les eaux naturelles, la base de données utilise les mesures sur le terrain de la température, du pH, de l'Eh, de l'OD et de l'alcalinité, ainsi que l'analyse chimique d'un échantillon d'eau pour calculer la distribution des espèces aqueuses, les activités des ions et les IS des minéraux.

Le principe des calculs de l'IS réalisé par le logiciel repose sur les équilibres liquides-solides, c'est-à-dire entre la forme solide (minéraux) et la forme dissoute (ions en solution) dans l'eau. Ainsi, pour une réaction chimique théorique ( $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ ) où  $aA$  représente l'activité ionique des ions en solution, la distribution des espèces à l'équilibre est donnée par la constante d'équilibre ( $K_{ps}$ ). Cette constante décrit le rapport entre les réactifs et les produits à l'équilibre, à une température donnée et définie par l'équation 11 :

$$K_{ps} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad \text{Éq.11}$$

où :  $K_{ps}$  est la constante d'équilibre et  $[-]$  correspondent à l'activité des ions à l'équilibre, en mol/L

L'activité d'un ion est une mesure de la concentration effective de l'ion en solution et est influencée par la concentration de tous les ions en solution, même ceux qui ne participent pas à la réaction. D'où l'intérêt de réaliser une caractérisation physicochimique exhaustive des échantillons pour améliorer les calculs de distribution des espèces aqueuses, des activités ioniques et par conséquent, des IS des minéraux.

L'activité d'un ion et sa concentration sont liés par la relation présentée dans l'équation 12 :

$$a_i = \gamma_i [ ] \quad \text{Éq.12}$$

où :  $a_i$  est l'activité de l'ion (mol/L) et  $\gamma_i$  le coefficient d'activité (sans unités)

Si l'ion  $i$  est présent en trace ou s'il n'y a pas d'autre ion dans la solution le coefficient d'activité  $\gamma_i$  est égale à 1, et donc l'activité et la concentration sont égales. Une fois que les activités des ions libres en solution sont calculées, il est possible de calculer l'état de saturation de l'échantillon d'eau de surface. Pour chaque échantillon d'eau prélevé, il est possible de calculer à partir des analyses chimiques et des conditions physicochimiques *in situ* propre à chaque échantillon, le Produit d'Activité ionique (PAI) ou Ion Activity Product (IAP). L'indice de saturation (IS) est finalement calculé en comparant le PAI au  $K_{ps}$ , par l'équation 13 :

$$IS = \log \left( \frac{IAP}{K_{ps}} \right) \quad \text{Éq.13}$$

Les mesures d'oxydoréduction obtenues sur le terrain ont été réalisées à l'aide d'une sonde mesurant le potentiel d'oxydoréduction en POR (mV). Cependant, pour les besoins des calculs thermodynamiques via PHREEQC, les valeurs doivent être converties du potentiel redox Eh (V) en valeur pE qui est une échelle non dimensionnelle (comme le pH) qui exprime l'activité des électrons. La conversion du POR a été réalisée en prenant en compte que la sonde à paramètres multiples utilisée (YSI 556) possède une électrode de référence Ag / AgCl partagée avec le système de mesure du pH. Dans ce cas précis, une valeur de +204 mV doit être ajoutés à l'ORP pour une conversion en Eh (Nordstrom & Wilde, 2005 ; USGS, 2013). Par la suite, la conversion du Eh et du pE sont liés par les équations 14 et 15 (Pankow, 1991; Nordstrom & Wilde, 2005) :

$$pE = \frac{F}{2,3RT} Eh \quad \text{Éq.8} \quad \text{et} \quad Eh = \frac{pE \times 2,3RT}{F} \quad \text{Éq.14}$$

Où

Eh : le potentiel redox mesuré en volts (V)

R : la constante de gaz universelle (8.314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)

T : température en degré Kelvin (°K)

F : constante de Faraday (9,65 × 10<sup>3</sup> C • mol<sup>-1</sup>),

2,3 : Facteur de conversion (-10 log)

À 25 °C (298 ° K), cela se simplifie pour l'équation 15 :

$$pE = \frac{Eh}{0,05916} \quad \text{et} \quad Eh = pE \times 0,05916 \quad \text{Éq.15}$$

Les calculs d'équilibres thermodynamiques et des IS des minéraux ont été réalisés à partir des caractéristiques géochimiques de l'eau : température, pH, OD, POR, alcalinité et teneurs en éléments chimiques. Le Tableau 5.8 présente les données utilisées pour chaque échantillon dans le cadre de cette étude. Les calculs ont été réalisés en ne prenant en compte que les éléments chimiques supérieurs aux LMD.

Dans cette section sont présentés les résultats des calculs des IS, permettant de prédire quels sont les minéraux à équilibre (IS = 0), en sursaturation (IS > 0) ou en sous-saturation (IS < 0). Les résultats ont pour but d'estimer les formes solides du Mn susceptibles d'être rencontrées dans ces eaux naturelles. Le Tableau 5.8 donne un exemple des résultats des IS obtenus pour les minéraux porteurs de Mn pour les échantillons du mois d'août 2018.



Tableau 5.8 : Indices de saturation de minéraux porteurs de Mn pour le mois d'août 2018 déterminés par le logiciel PHREEQC avec la base de données WATEQ4F

Minéral	Formule chimique	HA-S12	HA-S13	HA-S14	HA-S15	HA-S16	HA-S17	HA-S18
Birnessite	MnO <sub>2</sub>	<b>3,78</b>	<b>0,51</b>	<b>1,26</b>	<b>2,97</b>	<b>1,32</b>	<b>3,91</b>	<b>2,75</b>
Bixbyite	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>1,21</b>	-1,44	<b>2,61</b>	<b>1,45</b>	-16,13	<b>5,62</b>	<b>4,16</b>
Hausmannite	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-3,43	-5,47	<b>0,3</b>	-2,15	-35,66	<b>3,7</b>	<b>2,08</b>
Manganite	MnOOH	<b>2,23</b>	<b>0,9</b>	<b>1,33</b>	<b>2,35</b>	-6,44	<b>2,85</b>	<b>2,27</b>
Sulfate de Mn	MnSO <sub>4</sub>	-13,62	-14,02	-13,19	-13,74	-30,26	-13,01	-13,07
Pyrolusite	MnO <sub>2</sub>	<b>2,57</b>	<b>0,7</b>	<b>3,16</b>	<b>1,76</b>	<b>0,11</b>	<b>5,79</b>	<b>4,34</b>
Rhodochrosite	MnCO <sub>3</sub>	-2,23	-2,08	-1,69	-1,7	-17,94	-1,4	-1,41

Les simulations thermodynamiques de l'intégralité des échantillons d'eau analysés durant les quatre campagnes de prélèvement ont été réalisées. Au total, les IS de neuf minéraux de Mn ont été modélisés par le logiciel PHREEQC. Cependant, la pyrochroite [Mn(OH)<sub>2</sub>], forme minérale rare du Mn qui ne se forme presque uniquement que dans les veines hydrothermales et la Nsutite (Mn(O,OH)<sub>2</sub>) que l'on retrouve essentiellement que dans les minerais riches en Mn, n'ont pas été pris en compte (Post, 1999).

Pour le mois d'août 2018, les oxyhydroxydes de Mn semblent être les formes qui sont le plus susceptibles de précipiter, thermodynamiquement parlant, à cette période de l'année suivant la séquence suivante, par l'IS du plus élevé ou au plus bas soit : pyrolusite > bixbyite > birnessite > manganite > hausmannite. La rhodochrosite demeure en situation de sous-saturation au mois d'août, mais également durant les autres campagnes d'échantillonnage. Rappelons que la formation de ce minéral dans les eaux douces naturelles implique la présence d'une quantité suffisante de carbonates et des conditions réductrices alcalines (pH > 8). Les formes d'oxyhydroxydes sont davantage susceptibles de former du Mn insoluble dans les eaux bien aérées à pH proche de la neutralité (Brandhuber et al., 2013 ; Maynard, 2014), condition que l'on retrouve aisément dans la rivière Harricana. Les résultats de modélisation thermodynamique du mois d'août 2018 confirment cette tendance (Tableau 5.8).

Cependant, pour les campagnes d'échantillonnage d'octobre 2018, mars et mai 2019, les calculs PHREEQC indiquent des IS inférieurs à 0 en situation de sous-saturation. Les formes minérales

issues de l'oxydation du Mn sont donc potentiellement dans l'incapacité de précipiter à ces périodes de l'année. Pour chaque site de prélèvement d'août 2018 à mai 2019, l'évolution des IS des minéraux issus de l'oxydation du Mn est présentée par des graphiques présentés en Figure 5.15.

Ces résultats concordent avec les analyses chimiques réalisées sur les échantillons d'eau de surface et les SES. En effet, au mois d'août, les concentrations en Mn présent dans l'eau, c'est-à-dire dissous, sont plus basses par rapport au mois de mars et de mai (20 µg/L contre 31,57 et 54 µg/L). À l'inverse, c'est au mois d'août que le Mn sous forme particulaire est à sa concentration maximale, 1,18 mg/L en moyenne. Ceci suggère que la période estivale est la plus propice à l'oxydation des métaux en surface. C'est à cette même période que les lacs sont compléments stratifiés, par conséquent, la partie épilimnique est bien oxygénée durant l'été.

Les minéraux dont la précipitation est suggérée par les simulations thermodynamiques, ne précipiteront pas nécessairement dans le milieu naturel aux périodes échantillonnées. Le logiciel ne présente que des suggestions sur la nature probable des minéraux pouvant être formés dans les conditions intégrées dans les simulations.

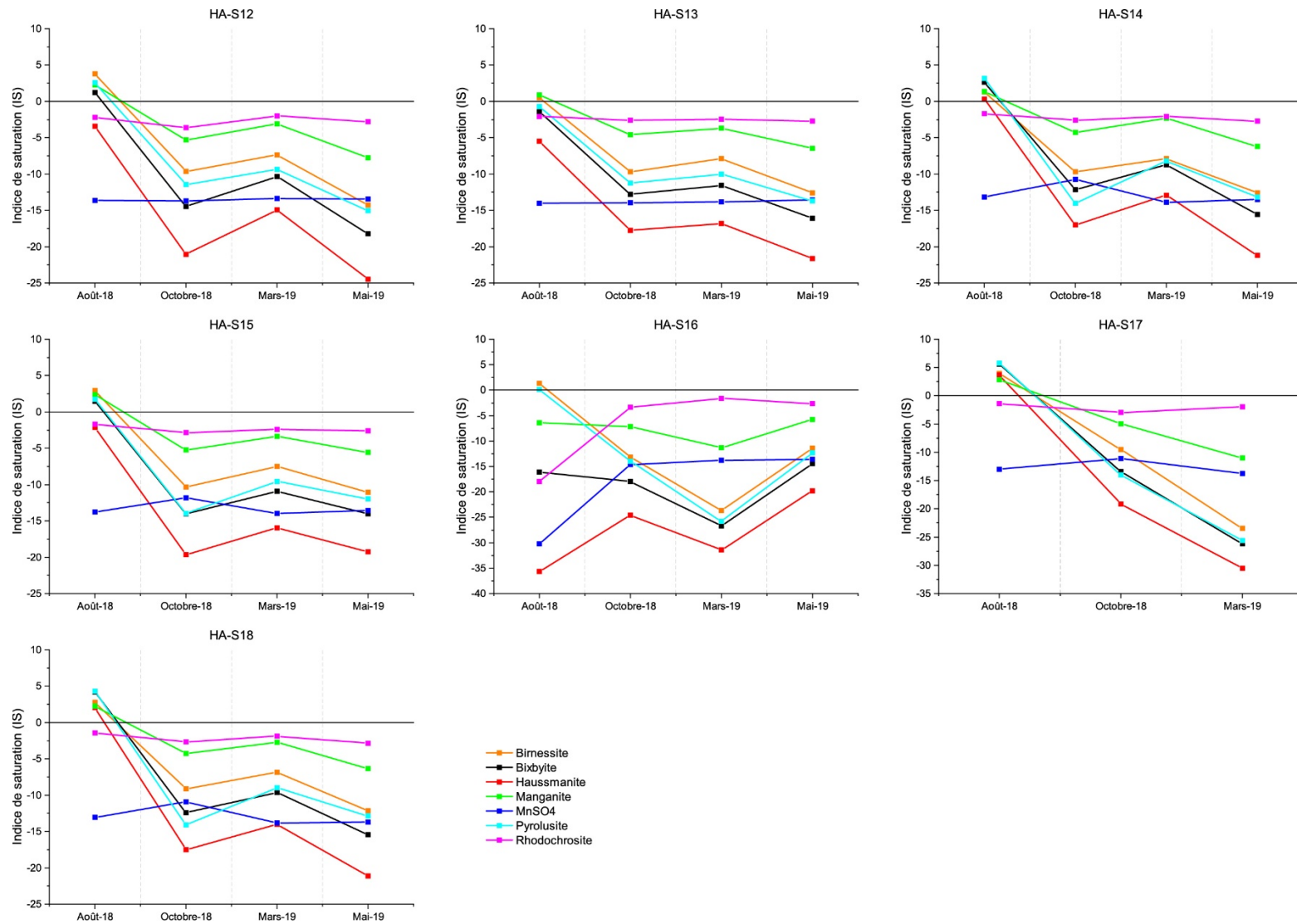


Figure 5.15 : Évolution des indices de saturation (IS) pour chaque site entre août 2018 et mai 2019

### 5.3.4.2 Forme prédominante du Mn

Des diagrammes Eh-pH, également appelés diagramme de Pourbaix, ont été réalisés en utilisant le logiciel de modélisation géochimique The Geochemist's Workbench en utilisant la base de données thermodynamique Thermo.dat, logiciel Act2 Release 8.0.10. Ce type de diagramme est relatif à un élément chimique donné, qui est présent en solution aqueuse à divers nombres d'oxydation dans différentes espèces chimiques. Il représente ainsi les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce selon les variations du potentiel d'oxydoréduction (ou redox) en fonction du pH. Dans le cas de cette étude, quatre diagrammes Eh-pH ont été élaborés sur la base des activités moyennes des activités des espèces aqueuses  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  de chaque période d'échantillonnage. Ces activités ont elles-mêmes été obtenues à partir des calculs réalisés avec PHREEQC à partir des données moyennes physicochimiques (température, pH, OD, POR, alcalinité) et des teneurs en éléments chimiques.

Les diagrammes mosaïques Eh-pH de spéciation des espèces carbone (C), réalisés à partir des activités ioniques des quatre campagnes d'échantillonnage, sont présentés à la Figure 5.17. Les solides sont indiqués en rouge et les espèces dissoutes en bleu. Il s'agit de mosaïques Eh-pH car la spéciation des espèces dissoutes autres que le Mn sont prises en compte selon les axes de pH et Eh. Chaque diagramme a été conçu selon les paramètres suivants :

- Fig. 17A : les champs de stabilité sont indiqués pour une température de 22°C. Les activités du  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont respectivement de  $4,27 \cdot 10^{-7}$ ,  $2,46 \cdot 10^{-4}$ ,  $3,67 \cdot 10^{-5}$ .
- Fig. 17B : les champs de stabilité sont indiqués pour une température de 2,8°C. Les activités du  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont respectivement de  $3,28 \cdot 10^{-7}$ ,  $2,29 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,99 \cdot 10^{-5}$ .
- Fig. 17C : les champs de stabilité sont indiqués pour une température de 0°C. Les activités du  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont respectivement de  $5,03 \cdot 10^{-7}$ ,  $4,32 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,61 \cdot 10^{-5}$ .
- Fig. 17D : les champs de stabilité sont indiqués pour une température de 6,6°C. Les activités du  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont respectivement de  $8,32 \cdot 10^{-7}$ ,  $3,18 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,49 \cdot 10^{-5}$ .

Le diagramme prenant en compte la spéciation des espèces soufre (S) en Figure 5.16, montrent qu'en présence de sulfates, l'alabandite ( $\text{MnS}$ ), unique sulfure de Mn, pourrait potentiellement précipiter en conditions semi-réductrices. En réalité, cela semble peu probable, car l'alabandite se forme dans les dépôts hydrothermaux. Rappelons que ce minéral ne peut se former qu'en présence

de faibles concentrations en métaux et de suffisamment de sulfures, dépassant les 200 mg/L (Neculita et Rosa, 2019). Ainsi, si l'alabandite est dans l'incapacité précipiter, le  $\text{SO}_4^{2-}$  ne peut pas impacter la solubilité du Mn dans le milieu naturel.

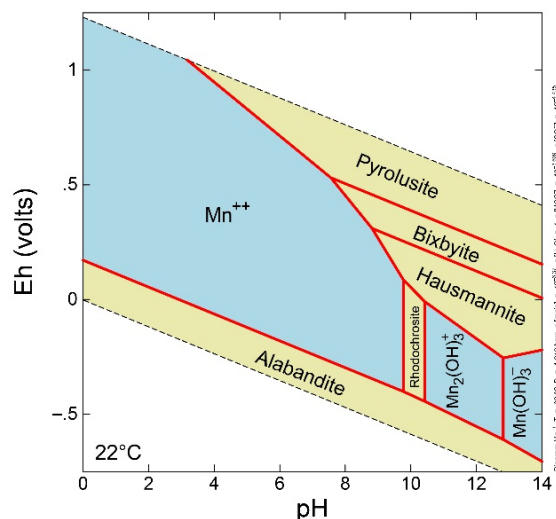


Figure 5.16 : Diagramme Eh-pH de spéciation des espèces S pour le mois d'août 2018

Pour le mois d'août 2018 (Fig. 16A), les espèces insolubles susceptibles de se former sont les oxydes de Mn à savoir la pyrolusite, bixbyite, et l'hausmannite. La pyrolusite possède le champ de stabilité le plus important, elle semble pouvoir précipiter à faible pH (4) si les conditions sont suffisamment oxydantes. Par ailleurs, les superpositions des mesures Eh-pH de terrain des échantillons d'eau de surface sur les diagrammes indiquent qu'ils se trouvent dans le domaine d'existence de la pyrolusite. Cela suggère qu'à cette période de l'année les conditions sont favorables à la précipitation de cet oxyde de Mn. Ceci est en adéquation avec les IS calculés avec PHREEQC pour la même période, mais également avec les concentrations plus importantes de Mn présent dans les SES. Pour le mois d'octobre 2018 (Figure 5.17B), les espèces insolubles susceptibles de se former sont les mêmes. Toutefois, le champ de stabilité de la bixbyite a augmenté au détriment de l'hausmannite. À cette période, les échantillons se trouvent tous dans le champ du  $\text{Mn}^{2+}$  dissous. Il en va de même pour le mois de mars 2019 (Figure 5.17C), et de mai 2019 (Figure 5.17D). Notons que pour ces deux dernières périodes, le manganite a remplacé la bixbyite parmi les formes d'oxyde susceptibles de se former. Enfin, bien que présente sur l'ensemble des diagrammes modélisés, la rhodochrosite ne semble pas en mesure de se former dans les eaux de la rivière pour les périodes étudiées.

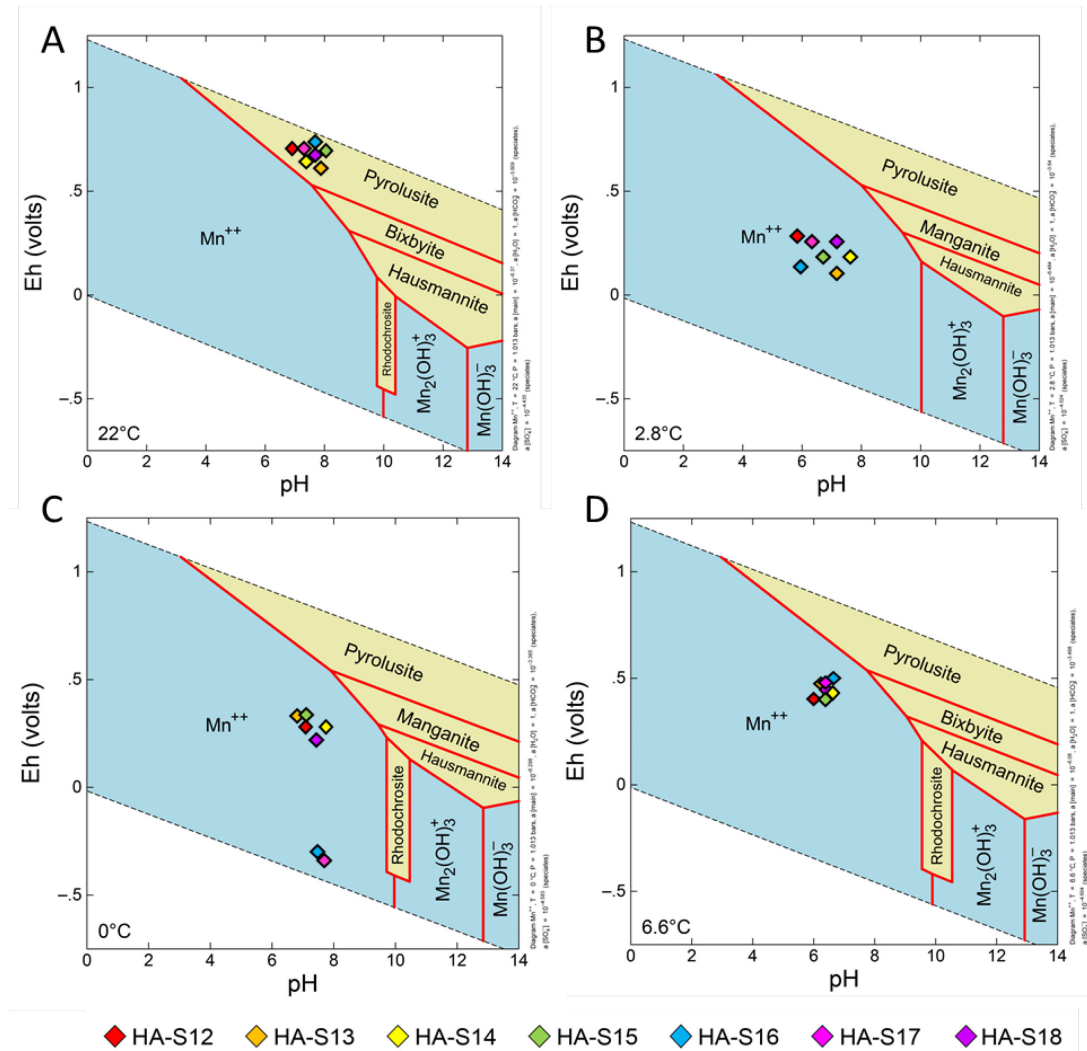


Figure 5.17 : Diagrammes Eh-pH de spéciation des espèces réalisés à partir des paramètres physiques in situ et des activités ioniques pour chaque période d'échantillonnage (A) août 2018; (B) octobre 2018; (C) mars 2019; (D) mai 2019

Tableau 5.9 : Résultats des analyses physicochimiques par site pour chaque campagne d'échantillonnage (résultats en mg/L)

Paramètres	HA-S12				HA-S13				HA-S14			
	Août-18	Oct-18	Mars-19	Mai-19	Août-18	Oct-18	Mars-19	Mai-19	Août-18	Oct-18	Mars-19	Mai-19
Temp. (°C)	22,40	1,90	0,70	7,70	25,00	2,90	0,00	5,70	23	3,2	0,9	5,4
pH (-)	7,05	6,24	7,15	6,01	7,50	7,05	7,01	6,38	7,5	7,14	7,53	6,38
OD	7,16	15,82	8,34	10,35	8,10	12,29	9,16	11,1	7,75	12,33	8,5	11,3
POR (mV)	525	225,5	177,9	107,1	384	131,7	187,4	111,7	403	137,7	176,6	127,4
Alcalinité	n/a	6,64	19,20	30,00	n/a	13,84	20,24	14,96	n/a	15,28	16,48	14,08
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,04	0,03	0,08	0,03	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03	0,02	0,05	0,02
Al	0,62	0,29	0,29	0,23	0,51	0,34	0,37	0,28	0,56	0,38	0,38	0,29
Ba	0,05	0,01	0,03	0,004	0,02	0,01	0,02	<0,001	0,02	0,01	0,02	<0,001
Ca	10,00	9,40	14,00	6,91	8,73	7,69	10,10	5,77	8,64	7,71	8,89	5,99
Fe	1,05	0,62	0,57	0,30	0,75	0,71	0,60	0,35	0,77	0,73	0,58	0,35
K	1,14	1,26	1,29	0,74	1,08	0,85	1,21	0,71	1,07	0,918	1,12	0,68
Mg	2,07	2,01	2,41	1,12	1,88	1,72	2,06	1,04	1,90	1,78	2,01	1,06
<b>Mn</b>	<b>0,03</b>	<b>0,03</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0,03</b>	<b>0,06</b>	<b>0,021</b>	<b>0,018</b>	<b>0,023</b>	<b>0,062</b>
Na	3,80	3,38	5,16	2,94	3,47	2,72	4,06	2,72	3,32	2,77	4,05	2,61
S	6,14	7,71	11,10	4,03	4,75	4,84	7,81	3,19	4,59	4,51	6,26	3,34
Si	3,97	3,11	3,28	2,60	3,77	3,24	2,94	2,66	4,00	3,22	2,94	2,74
Sr	0,08	0,12	0,15	0,07	0,06	0,06	0,13	0,05	0,06	0,06	0,11	0,05
Zn	0,03	0,02	0,44	0,02	0,01	0,03	0,25	0,01	0,02	0,03	0,16	0,01
Cl-	3,00	4,20	4,00	<0,7	<0,7	4,20	4,00	<0,7	<0,7	4,5	4	<0,7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,95	6,70	7,00	<0,7	6,66	6,50	7,00	<0,7	6,68	6,6	7	<0,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,86	24,00	29,00	10,00	12,09	19,00	22,00	6,00	12	18	19	7

Paramètres	HA-S15				HA-S16				HA-S17			HA-S18			
	août-18	oct-18	mars-19	mai-19	août-18	oct-18	mars-19	mai-19	août-18	oct-18	mars-19	août-18	oct-18	mars-19	mai-19
Temp. (°C)	22,4	3,5	0,4	6,7	22,33	3,50	0,10	6,70	22,90	3,30	0,00	21,10	1,90	0,00	7,80
pH (-)	7,56	6,72	7,12	6,54	7,86	6,18	7,24	6,50	7,59	6,64	7,40	7,57	7,06	7,40	6,36
OD	7,44	11,92	9,13	11,44	8,96	12,09	9,20	11,34	6,60	12,03	9,45	8,56	12,54	8,63	11,54
POR (mV)	440	151,5	187,9	139,8	843,40	132,80	-309,10	135,70	405,00	183,60	-322,00	431,00	148,70	167,80	133,30
Alcalinité	n/a	16,56	20,88	14,88	n/a	16,00	61,20	15,44	n/a	15,84	19,20	n/a	15,60	22,40	16,08
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,05	0,04	0,05	0,02	0,04	0,05	0,07	0,08	0,04	0,02	0,16	0,03	0,03	0,10	0,04
Al	0,76	0,46	0,37	0,31	0,66	0,47	0,40	0,25	0,71	0,57	0,38	0,83	0,45	0,37	0,33
Ba	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	<0,001	0,03	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	<0,001
Ca	8,83	8,00	10,00	6,00	8,81	7,95	10,40	5,92	8,76	7,86	10,60	9,04	7,72	10,00	5,72
Fe	1,00	0,78	0,56	0,36	0,88	0,78	0,61	0,35	0,92	0,87	0,54	1,06	0,76	0,58	0,37
K	1,09	1,01	1,24	0,70	1,12	1,09	1,39	0,70	1,11	1,10	1,41	1,13	0,98	1,36	0,78
Mg	1,95	1,91	2,33	1,08	1,96	1,92	2,36	1,05	1,95	1,92	2,40	2,06	1,87	2,41	1,09
<b>Mn</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0,06</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,04</b>	<b>0,05</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,04</b>	<b>0,04</b>	<b>0,02</b>	<b>0,04</b>	<b>0,04</b>
Na	3,44	3,04	5,30	2,61	3,74	3,03	5,94	2,68	3,65	2,99	6,74	3,69	2,92	5,53	2,69
S	4,37	4,35	6,24	3,13	4,50	4,32	6,04	3,04	4,33	4,07	5,88	4,05	4,09	5,64	2,78
Si	4,66	3,60	3,14	2,89	4,40	3,64	3,20	2,87	4,62	3,93	3,18	4,91	3,63	3,15	2,91
Sr	0,06	0,06	0,11	0,05	0,06	0,06	0,11	0,04	0,05	0,06	0,12	0,05	0,05	0,10	0,04
Zn	0,02	0,02	0,13	0,01	0,02	0,02	0,11	0,01	0,02	0,02	0,06	0,02	0,02	0,09	0,02
Cl <sup>-</sup>	<0,7	4,5	5	<0,7	<0,7	4,50	6	<0,7	<0,7	4,50	7,00	3,90	4,30	6,00	<0,7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,18	6,6	7	<0,7	6,70	6,60	7	<0,7	6,84	6,60	7,00	6,47	6,70	7,00	<0,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9	18	19	6	11,69	10	19	6	11,33	10,00	19,00	10,82	18,00	18,00	5,00



### 5.3.5 Analyse géochimique des sédiments de fond

#### 5.3.5.1 Profil géochimique du Mn par $\mu$ XRF sur les carottes de sédiments de fond

Les six carottes de sédiments échantillonnées sur glace au carottier russe (Figure 5.3) ont été soumises à une analyse de leur composition chimique par  $\mu$ XRF. Les carottes analysées avaient une longueur totale comprise entre 51,4 et 52,8 cm. Les statistiques descriptives pour chacune des carottes prélevées sont présentées dans le Tableau 5.10.

Tableau 5.10 : Statistique descriptive des concentrations en Mn obtenues dans les sédiments de fond (ppm) en mars 2019

Site	N	Moyenne	Ecart-type	Minimum	Médiane	Maximum
HA-S12	528	0,05	0,007	0,015	0,05	0,08
HA-S13	520	0,06	0,009	0,013	0,06	0,12
HA-S14	514	0,05	0,009	0,026	0,05	0,08
HA-S15	527	0,05	0,013	0,0004	0,05	0,14
HA-S16	519	0,06	0,015	0,002	0,06	0,16
HA-S17	521	0,05	0,009	0,015	0,05	0,08

Les résultats présentés dans le Tableau 5.10 indiquent que les concentrations les plus importantes de Mn ont été analysées sur les carottes de sédiments de fond issues des sites HA-S13, HA-S15 et HA-S16, respectivement. Les profils géochimiques du Mn dans les sédiments de fond prélevés sur six des sept sites d'échantillonnage pour le mois de mars 2019 sont présentés en Figure 5.18. Des images optiques des carottes de sédiments sont également présentes, celles-ci sont superposées aux profils normalisés de la  $\mu$ XRF analyse suivant un temps d'exposition de 20 s par mm. Les courbes de variations du Mn en fonction de la profondeur indiquent que les pics de concentrations les plus élevées se situent dans les premiers mm de chaque échantillon soit pour chaque site respectivement : HA-S12 : variations importantes entre 15 et 183 mm ; HA-S13 : variations importantes entre 16 et 50 mm ; HA-S14 : variations importantes entre 9 et 117 mm ; HA-S15 : variations importantes entre 12 et 45 mm ; HA-S16 : variations importantes entre 39 et 213 mm ; HA-S17 : variations importantes entre 9 et 263 mm. En fonction de la profondeur, les

concentrations en Mn ont tendance à chuter progressivement, les pics se faisant de plus en plus rare pour la fraction sédimentaire étudiée.

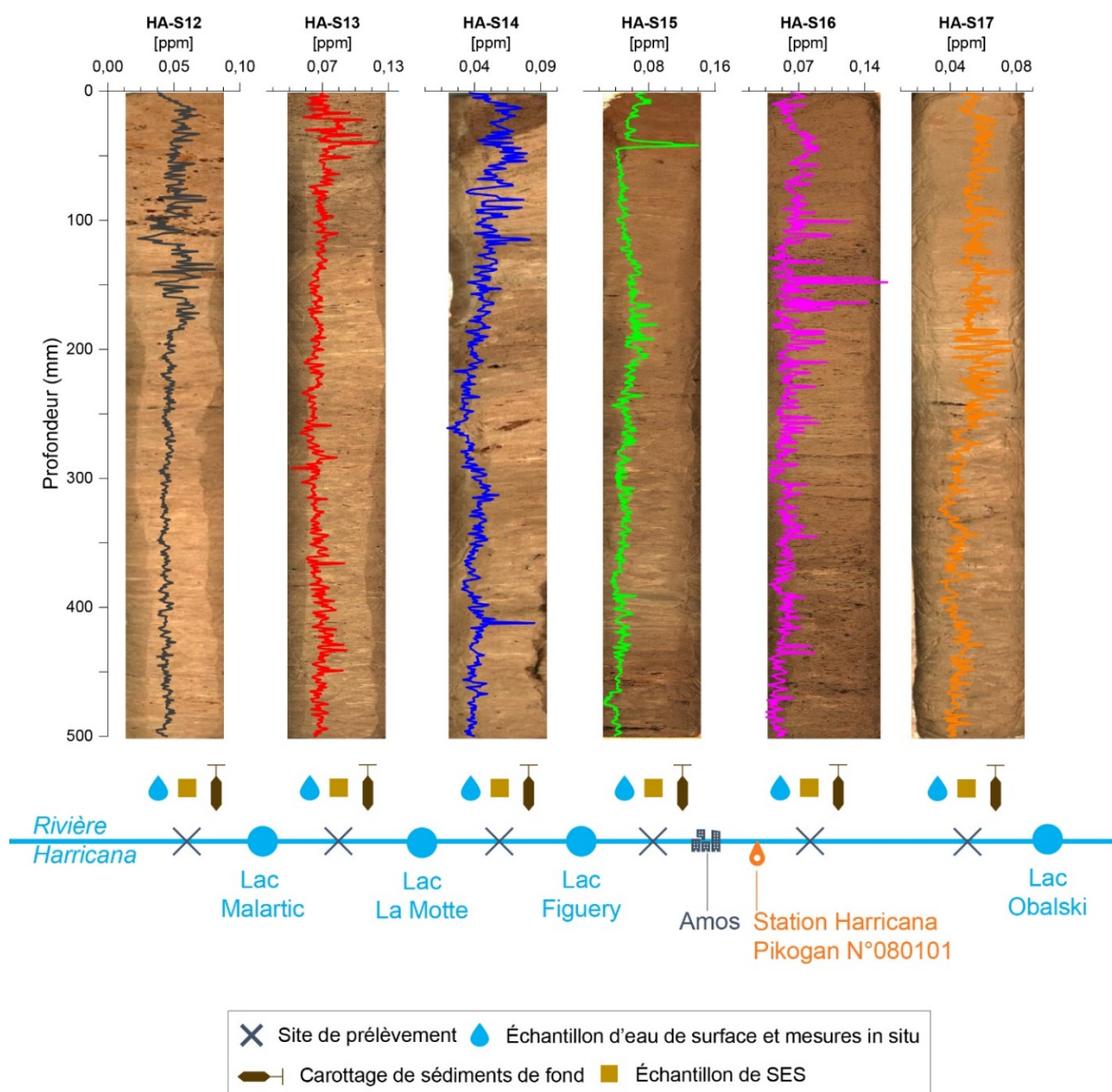


Figure 5.18 : Répartition géochimique du manganèse (ppm) dans les sédiments de fonds par site d'échantillonnage pour le mois de mars 2019

Ces résultats doivent être considérés comme étant semi-quantitatifs, car l'intensité (nombre de photons) mesurée est différente de l'intensité émise en raison de plusieurs sources d'erreurs (Croudace et al., 2006). Cependant, les analyses  $\mu$ XRF réalisées par l'ITRAX demeurent représentatives des variations élémentaires présentes dans les sédiments. De surcroît, le Mn fait

partie des éléments couramment détectés dans les sédiments (Burn et Palmer., 2014; Kylander et al., 2011). En fait, il existe trois catégories d'éléments dont il faut réellement nuancer les résultats pour l'interprétation des analyses ITRAX : les éléments hautement détectables (Ca au Zr et Cs au Po); les éléments moyennement détectables (P, S, Cl, K, Rh à I, Fr à U); les éléments faiblement détectables (Al et Si).

La répartition géochimique du Mn dans les sédiments présenté en Figure 5.18 indique que le Mn solide se concentre davantage dans les vingt premiers centimètres de sédiments. C'est aussi dans cet intervalle, que l'on peut définir comme étant la zone d'interface eau-sédiments, que les plus fortes concentrations en Mn sont observées. Cette interface peut être considéré comme une zone où le cycle redox du Mn est important. En effet, il s'agit du milieu où les sédiments de fond sont en conditions réductrices (teneurs en OD quasi nulle), favorisant la réduction des oxydes de Mn, probablement en partie médié par l'action microbienne, sous sa forme dissoute Mn(II) (Tobiason et al., 2016). Dans le même temps, dans la couche la plus exposée à l'oxygène de l'interface sédiment-eau, il peut y avoir une oxydation, également en partie d'origine biologique du Mn en forme insoluble particulaire ( $MnO_x$ ). Ainsi, à cette interface un cycle permanent se produit soit par :

- A. Processus de réduction particules de  $MnO_x$  en Mn(II), identifié comme étant le processus majoritaire, qui régule la séquestration du Mn dans les sédiments. Cette régulation s'effectuant par diffusion du Mn(II) des eaux de l'interface eau-sédiment vers les eaux sus-jacentes de la colonne d'eau (Graham et al., 2012).
- B. Processus d'oxydation du Mn dissous particules de  $MnO_x$  qui précipite sur les sédiments. Étant donné que la précipitation de ces  $MnO_x$  nécessite un pH élevé ( $> 8$ ) et une des conditions Eh oxydantes (225 mV) (Davison, 1993). Ce mécanisme demeure minoritaire par rapport à l'oxydation. Les concentrations moyennes obtenues sur l'ensemble des carottes échantillonné sur la rivière Harricana, soit entre 0,05 et 0,06 ppm, confirment que la séquestration du Mn sous forme particulaire est mineure et constante dans le temps.

Les pics de concentrations observés en dehors de l'interface eau-sédiments où les processus redox du Mn sont importants pourraient être attribués à des changements importants et ponctuels des conditions d'oxydoréduction dans la rivière. En effet, à mesure que le niveau des lacs diminue, le milieu où se produit le processus de précipitation et de sédimentation devient de plus en plus

oxique. Le cycle du Mn pourrait, par conséquent, être modifié par des conditions plus oxydantes qui favoriseraient sa précipitation sous formes d'oxyhydroxydes (Davison, 1993). Il est donc raisonnable de penser que les pics de concentrations, observés à diverses profondeurs en Figure 5.18, correspondent à des périodes de basses eaux ou de plus fortes ventilations de la rivière rendant le milieu plus oxique et donc plus favorable à l'oxydation du Mn.

### 5.3.6 Analyse ICP-AES des sections d'intérêt

Afin d'obtenir une analyse quantitative plus précise des concentrations en Mn présent dans les sédiments, des analyses ICP-AES ont été réalisées sur deux sections de deux carottes qui présentaient les concentrations en Mn les plus élevées à savoir :

- La carotte HA-S15 avec un prélèvement réalisé entre 35 et 55 mm où une moyenne de 0,10 ppm avait été mesurée à l'ITRAX.
- La carotte HA-S16 avec un prélèvement réalisé entre 149 et 168 mm où une moyenne de 0,10 ppm avait été mesurée à l'ITRAX.

Les étapes de prélèvement des sections d'intérêt de sédiments de fond pour analyses ICP-AES sont présentées en Figure 5.19. Une fois prélevés, les échantillons ont été séchés pendant 48 h à 60°C.

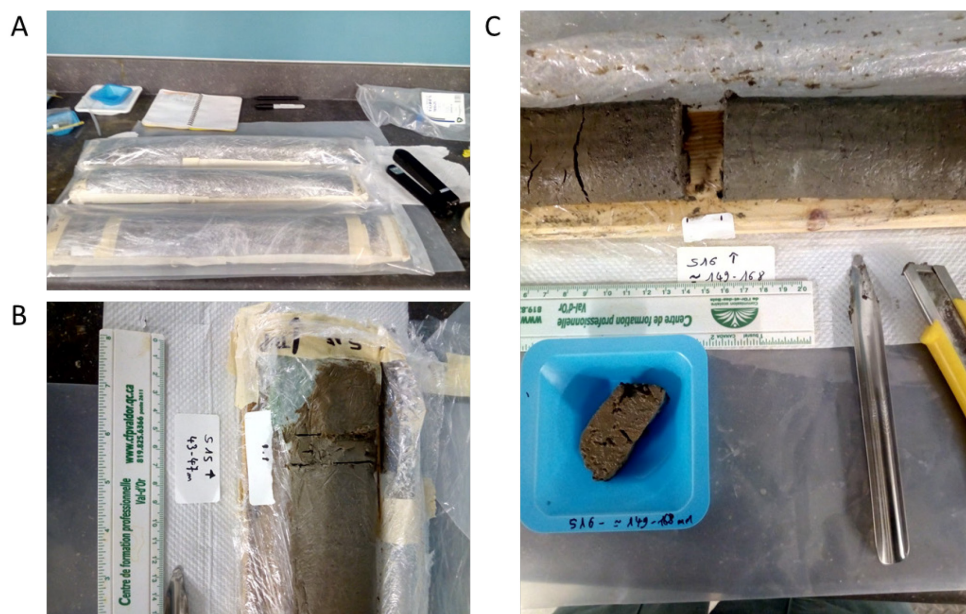


Figure 5.19 : Prélèvement des fractions d'intérêt potentiellement concentrées en manganèse pour analyse ICP-AES

Les résultats des analyses ICP-AES réalisées sur les sédiments de fond des carottes HA-S15 et HA-S16 sont présentés dans le Tableau 5.11. La digestion totale a été effectuée par  $\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$ , l'analyse a été menée sur les 21 éléments suivants : Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Pb, S, Ti, et Zn. Seules les valeurs supérieures au LMD en laboratoire sont représentées, tous les résultats sont exprimés en mg/kg.

Tableau 5.11 : Résultat des analyses ICP-AES des fractions

Éléments	LMD	HA-S15 35-55mm	HA-S16 149-168m
Al	60	87 140	84 800
Ca	60	19670	17 920
Cu	10	17	71
Fe	10	29 570	31 100
K	1	14 950	15 630
Mg	15	10 470	11 300
Mn	5	732	617
Ni	5	33	39
Ti	25	2786	2867
Zn	55	141	441

D'après les résultats présentés dans le Tableau 5.11, le Mn semble être le troisième élément le plus représenté dans les sédiments de fond de la rivière Harricana, après l'Al, le Fe, le Ca, le K, le Mg et le Ti. Notons que ces éléments sont présents à des concentrations beaucoup plus importantes, de 3 à 120 fois supérieures pour les éléments Ti et Al respectivement.

### 5.3.7 Comparaison avec les autres métaux analysés par $\mu\text{XRF}$ sur les carottes de sédiments

Dans cette section sont comparés les résultats des analyses géochimiques  $\mu\text{XRF}$  des six carottes prélevées pour les éléments Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, et Zn. Ces éléments ont été choisis en raison de leur représentativité pour ce type d'analyse et le temps d'exposition auquel ont été soumis les échantillons. Ces éléments ont également été sélectionnés pour la corrélation présumée de leur répartition dans les sédiments de fond. Les graphiques suivants présentent les profils géochimiques pour chaque élément précité, ainsi que les matrices de corrélations obtenues entre ces derniers.

### 5.3.7.1 Site HA-S12

La Figure 5.20 montre les profils géochimiques de la carotte des sédiments de fond HA-S12. On y constate certaines similitudes entre les pics de Ca, Ti, Mn et Fe, qui semblent indiquer que ces éléments ont une répartition similaire dans les sédiments. Une chute de la concentration pour ces 4 éléments est d'ailleurs observable entre 100 et 120 mm de profondeur environ. Les éléments Cu et Zn présentent également de grandes similitudes dans leur répartition dans les sédiments.

La matrice de corrélation, présentée au Tableau 5.12, confirme l'affinité de certains éléments entre eux concernant leur répartition dans les sédiments de fond. Les valeurs obtenues pour les éléments Ca et Ti montrent une relation positive forte où  $r = 0,88$ . Il en va de même pour les éléments Cu et Zn. Le Mn ne semble pas avoir de corrélation avec les autres éléments, hormis pour le Fe avec un coefficient de corrélation non négligeable de  $r = 0,54$ .

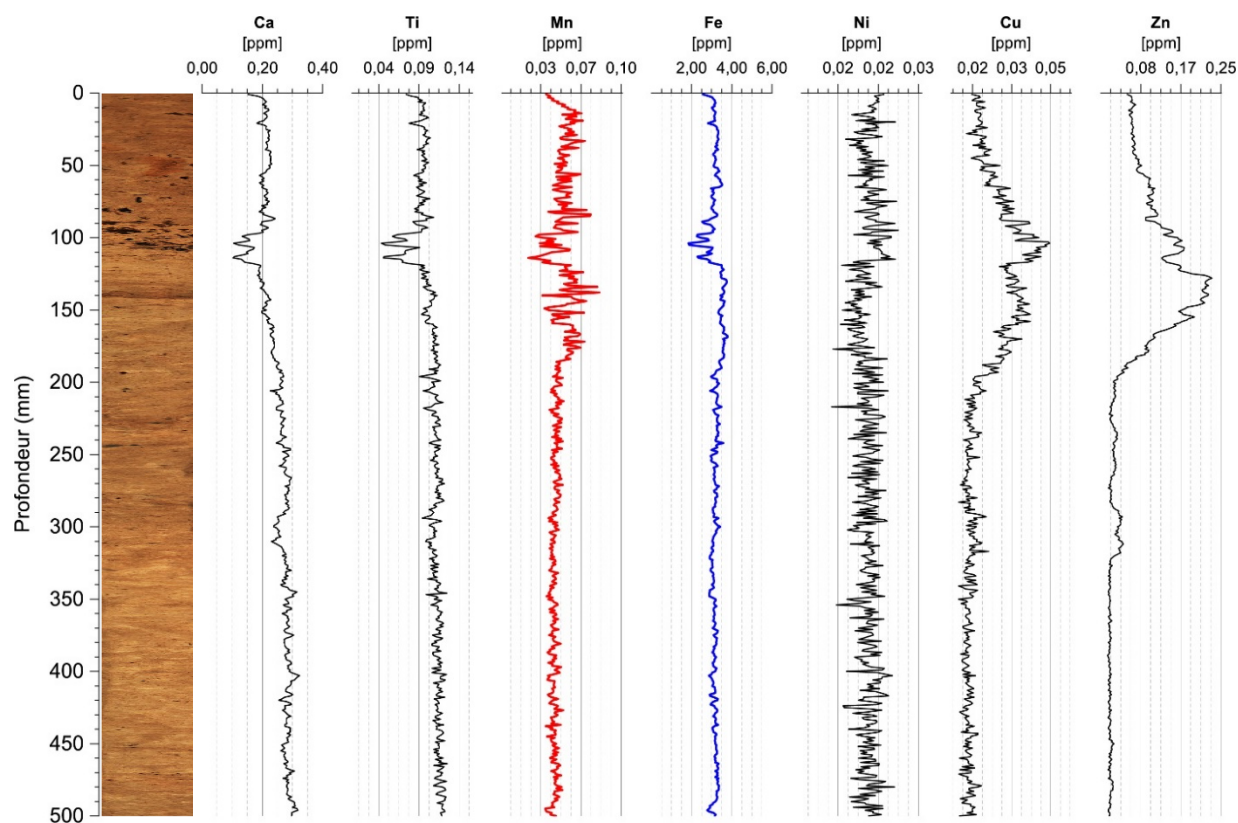


Figure 5.20 : Donnée optique et profil géochimique (ppm) obtenus par  $\mu$ XRF issue d'une carotte de sédiments prélevés sur le site HA-S12

Tableau 5.12 : Coefficients de corrélation de rang entre les éléments géochimiques sélectionnés pour le site HA-S12

Éléments	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Ca	-						
Ti	<b>0,88</b>	-					
Mn	-0,28	-0,04	-				
Fe	0,12	0,45	<b>0,54</b>	-			
Ni	-0,06	-0,22	-0,26	-0,51	-		
Cu	-0,81	-0,67	0,29	0,02	-0,01	-	
Zn	-0,78	-0,56	0,45	0,23	-0,12	<b>0,90</b>	-

### 5.3.7.2 Site HA-S13

La Figure 5.21 montre les profils géochimiques de la carotte des sédiments de fond HA-S13. La comparaison des profils géochimiques entre chaque élément nous indique une tendance semblable aux observations faites sur les données du site HA-S12. En effet, le Ca, le Ti, et le Fe ont de nouveau une répartition similaire bien que celle entre le Ca et le Ti soit plus marquée. En revanche, la répartition du Mn est singulière par rapport aux autres éléments, celui-ci est essentiellement concentré sur les 50 premiers millimètres de profondeur. Les éléments Cu et Zn présentent toujours de grandes similitudes dans leur répartition dans les sédiments.

La matrice de corrélation pour la carotte prélevée sur le Site HA-S13 confirme les relations positives de certains éléments notamment les éléments Ca/Ti et Cu/Zn avec des coefficients de corrélation de 0,81 et 0,83, respectivement. Concernant les éléments Mn et Fe, le coefficient de corrélation est nettement moindre, soit de 0,29.

Tableau 5.13 : Coefficients de corrélation de rang entre les éléments géochimiques sélectionnés pour le site HA-S13

Éléments	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Ca	-						
Ti	<b>0,81</b>	-					
Mn	-0,20	-0,01	-				
Fe	0,41	<b>0,77</b>	0,29	-			
Ni	-0,04	-0,29	-0,25	-0,47	-		
Cu	-0,57	-0,56	0,37	-0,24	0,14	-	
Zn	-0,71	-0,66	0,29	-0,28	0,11	<b>0,83</b>	-



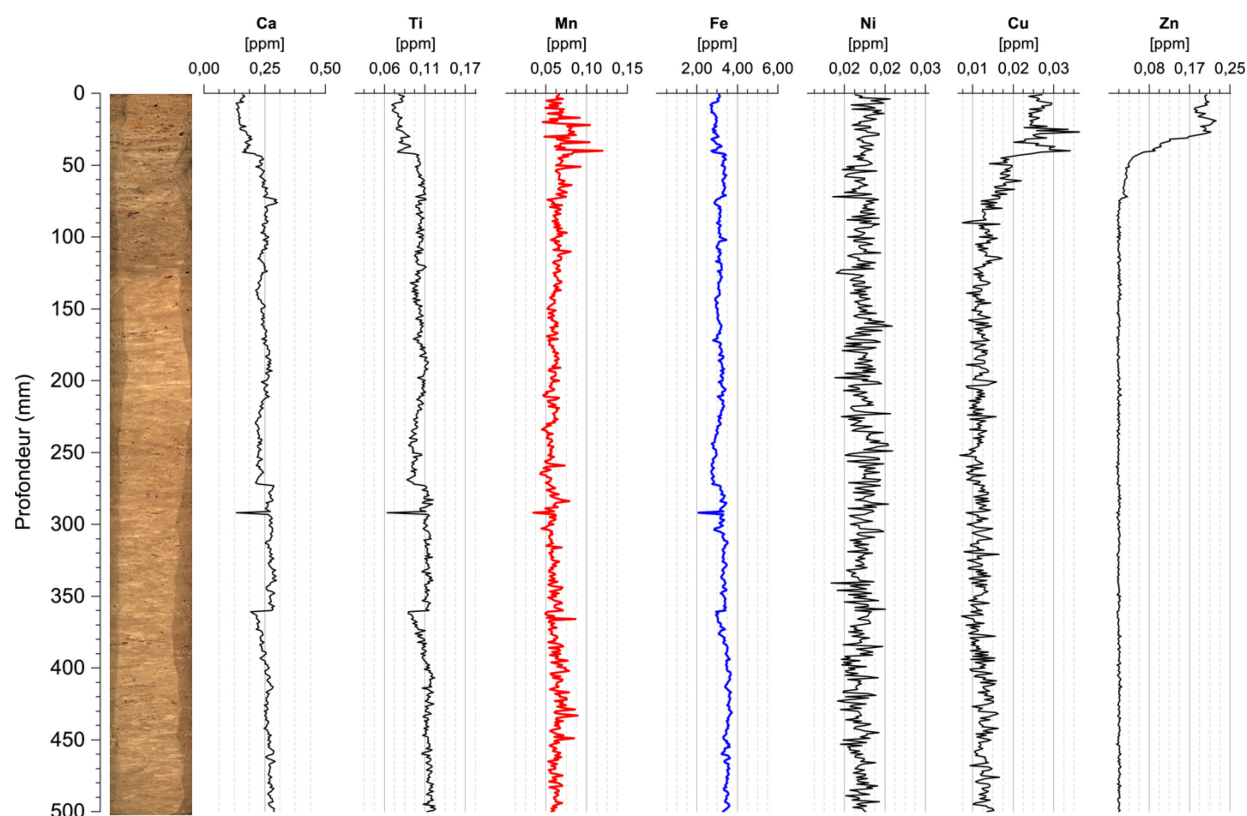


Figure 5.21 : Donnée optique et profil géochimique (ppm) obtenus par  $\mu$ XRF issue d'une carotte de sédiments prélevés sur le site HA-S13

### 5.3.7.3 Site HA-S14

La Figure 5.22 montre les profils géochimiques de la carotte des sédiments de fond HA-S14. Les profils géochimiques et les matrices de corrélation présentées dans le Tableau 5.14 confirment certaines tendances à savoir : les corrélations hautement positives entre les éléments Ti/Ca ( $r = 0,68$ ) et Cu/Zn ( $r = 0,73$ ).

Tableau 5.14 : Coefficients de corrélation de rang entre les éléments géochimiques sélectionnés pour le site HA-S14

Éléments	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Ca	-						
Ti	<b>0,68</b>	-					
Mn	-0,20	-0,04	-				
Fe	0,38	<b>0,82</b>	0,17	-			
Ni	-0,09	-0,28	-0,15	-0,37	-		
Cu	-0,45	-0,47	<b>0,54</b>	-0,22	0,11	-	
Zn	-0,31	-0,26	<b>0,56</b>	0,04	-0,02	<b>0,73</b>	-



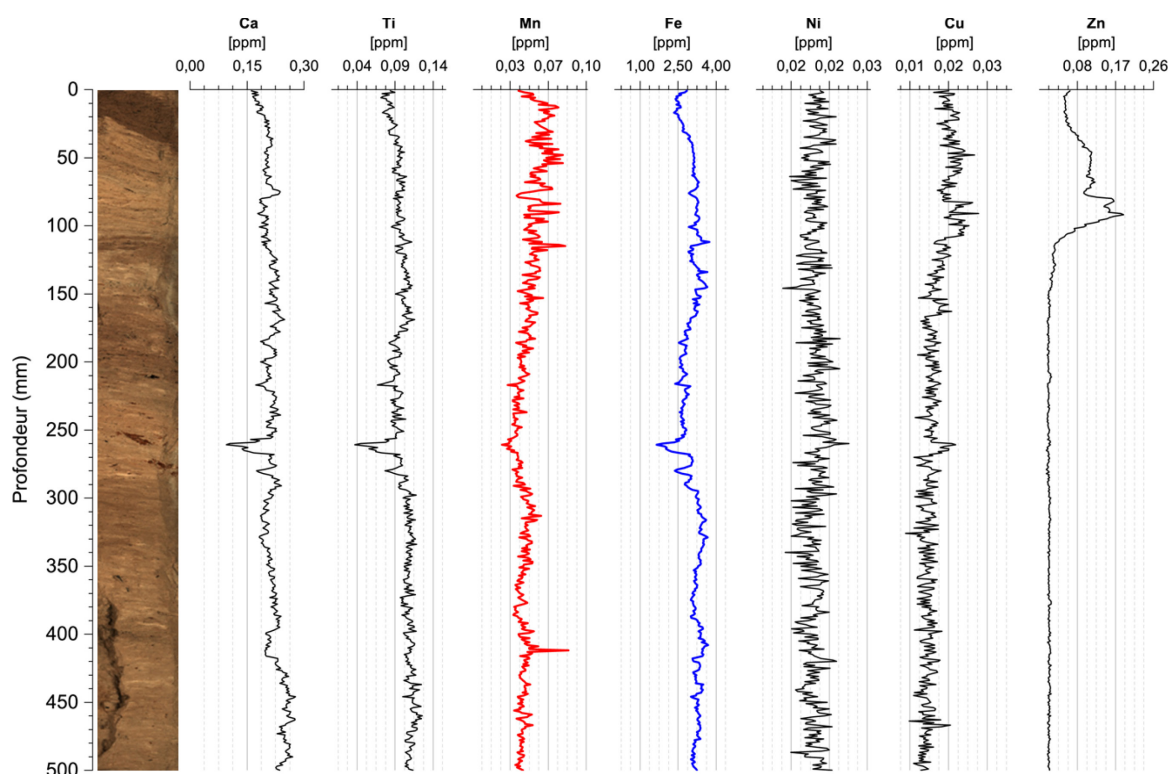


Figure 5.22 : Donnée optique et profil géochimique (ppm) obtenus par  $\mu$ XRF issue d'une carotte de sédiments prélevés sur le site HA-S14

#### 5.3.7.4 Site HA-S15

La Figure 5.23 montre les profils géochimiques de la carotte des sédiments de fond HA-S15. Les profils géochimiques et les matrices de corrélation présentées dans le Tableau 5.15 confirment certaines tendances à savoir : les corrélations hautement positives entre les éléments Ti/Ca ( $r = 0,83$ ) et Cu/Zn ( $r = 0,73$ ). Il est à noter que les éléments Fe et Mn ont de nouveau une corrélation positive relativement élevée ( $r = 0,65$ ) comme il avait été observé sur le site HA-S12.

Tableau 5.15 : Coefficients de corrélation de rang entre les éléments géochimiques sélectionnés pour le site HA-S15

Éléments	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Ca	-						
Ti	<b>0,83</b>	-					
Mn	0,11	0,42	-				
Fe	<b>0,53</b>	<b>0,86</b>	<b>0,65</b>	-			
Ni	-0,55	-0,71	-0,48	-0,75	-		
Cu	0,12	0,03	-0,22	-0,12	0,14	-	
Zn	0,32	<b>0,55</b>	0,28	<b>0,60</b>	-0,39	0,17	-

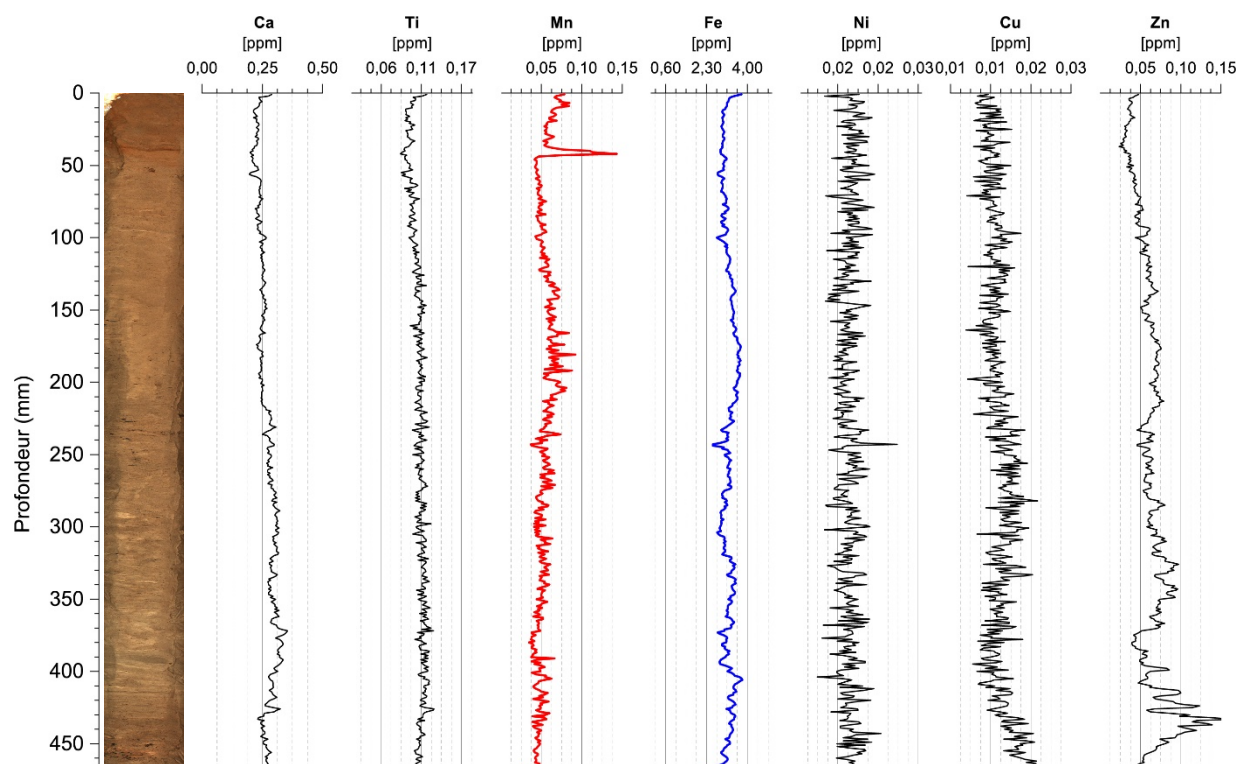


Figure 5.23 : Donnée optique et profil géochimique (ppm) obtenus par  $\mu$ XRF issue d'une carotte de sédiments prélevés sur le site HA-S15

### 5.3.7.5 Site HA-S16

La Figure 5.24 montre les profils géochimiques de la carotte des sédiments de fond HA-S16. Les profils géochimiques et les matrices de corrélation, présentés dans le Tableau 5.16, confirment certaines tendances à savoir : les corrélations hautement positives entrent les éléments Ti/Ca ( $r = 0,79$ ) et Fe/Zn ( $r = 0,60$ ).

Tableau 5.16 : Coefficients de corrélation de rang entre les éléments géochimiques sélectionnés pour le site HA-S16

Éléments	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Ca	-						
Ti	<b>0,79</b>	-					
Mn	-0,29	-0,03	-				
Fe	0,16	<b>0,63</b>	0,34	-			
Ni	-0,15	-0,36	-0,23	-0,43	-		
Cu	-0,46	-0,39	0,18	-0,08	0,09	-	
Zn	-0,26	0,07	0,28	<b>0,54</b>	-0,17	0,47	-

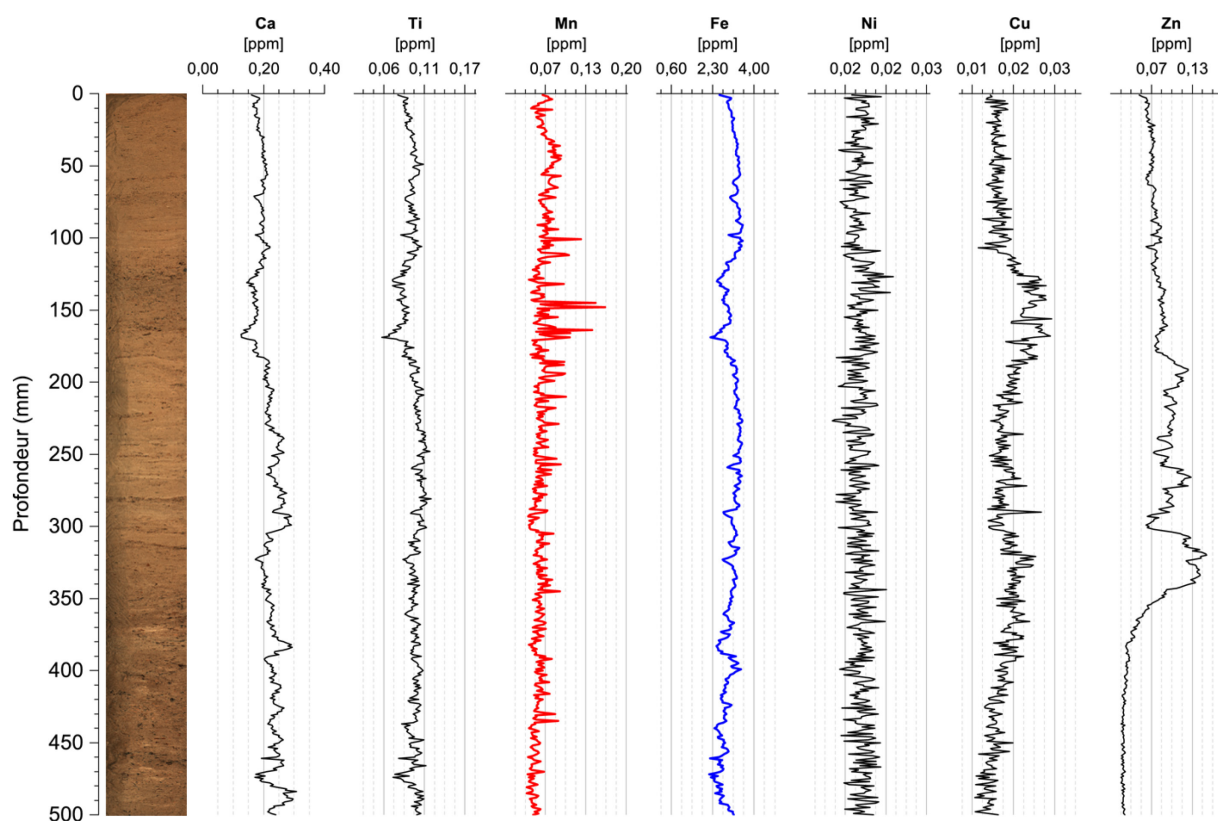


Figure 5.24 : Donnée optique et profil géochimique (ppm) obtenus par  $\mu$ XRF issue d'une carotte de sédiments prélevés sur le site HA-S16

#### 5.3.7.6 Site HA-S17

La Figure 5.25 montre les profils géochimiques de la carotte des sédiments de fond HA-S16. Les matrices de corrélation présentées dans le Tableau 5.17 montrent de nouveau une corrélation positive entre le Mn et le Fe ( $r = 0,75$ ).

Tableau 5.17 : Coefficients de corrélation de rang entre les éléments géochimiques sélectionnés pour le site HA-S17

Éléments	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Ca	-						
Ti	<b>0,63</b>	-					
Mn	-0,76	-0,39	-				
Fe	-0,83	-0,25	<b>0,75</b>	-			
Ni	0,25	-0,10	-0,22	-0,38	-		
Cu	-0,80	-0,67	<b>0,61</b>	<b>0,54</b>	-0,08	-	
Zn	-0,85	-0,57	<b>0,70</b>	<b>0,77</b>	-0,20	0,73	-

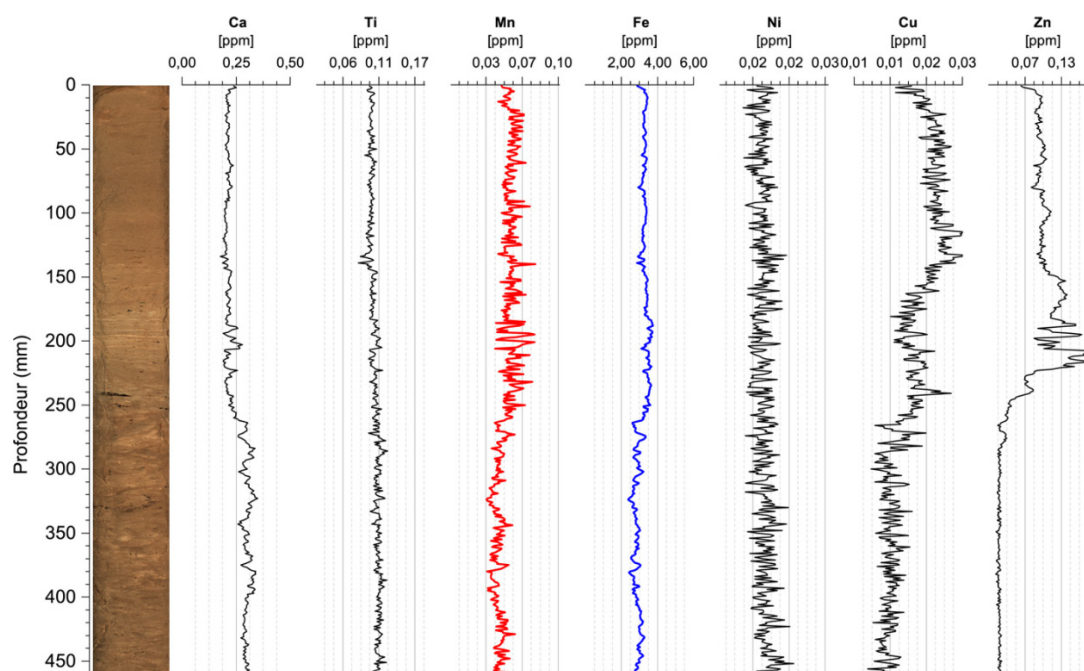


Figure 5.25 : Donnée optique et profil géochimique (ppm) obtenus par  $\mu$ XRF issue d'une carotte de sédiments prélevés sur le site HA-S17

### 5.3.8 Mobilité du manganèse en milieu naturel : synthèse

Cette section a pour objectif de décrire les principaux mécanismes responsables de la mobilisation et de l'immobilisation du Mn en milieu naturel. Pour ce faire, son comportement saisonnier dans la rivière Harricana est décrit à travers quatre schémas, un pour chaque période étudiée. Ces derniers résument de manière synthétique la distribution, la mobilité et la spéciation du Mn en se basant sur les investigations réalisées et les conditions environnementales particulières propres à chaque campagne d'investigation.

En période estivale, les eaux de surface de la rivière sont en conditions plus oxydantes (490,2 mV) avec des teneurs en OD qui demeurent relativement élevées (7,8 mg/L). Les températures et le pH sont également élevés, avec une moyenne de 22°C et de 7,5, respectivement. Ces conditions sont favorables à l'oxydation du Mn(II) dissous en forme minérale solide, essentiellement des oxyhydroxydes. La pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ) a d'ailleurs été identifiée comme étant la forme solide la plus susceptible de précipiter sur la base des données physicochimiques recueillies durant la campagne d'août 2018 (Figure 5.17-A). Ainsi, à cette période de l'année, le Mn dissous ( $\text{Mn}^{2+}$ ) présent dans les eaux de surface est en partie oxydé sous forme de  $\text{MnO}_x$  (Figure 5.26-1A) qui, par la suite, va soit sédimenter vers les eaux plus profondes ou être transporté en aval (Figure 5.26-1D). Les  $\text{MnO}_x$  qui migrent vers le fond de la rivière est de nouveau partiellement remobilisés sous forme  $\text{Mn}^{2+}$  par dissolution réductrice (Figure 5.26-1B), au fur et à mesure que les conditions deviennent anoxiques avec la profondeur. Une fois arrivé à l'interface eau-sédiments, une faible proportion de  $\text{MnO}_x$  est immobilisée de façon permanente dans les sédiments (Figure 5.26-1C), tandis qu'une autre partie est de nouveau remobilisée par dissolution réductrice. Il est probable que l'immobilisation du Mn dans les sédiments se réalise principalement en période estivale, car, comme évoqué précédemment, les conditions physicochimiques sont propices à son oxydation sous des formes peu solubles. De plus, la rivière est en période d'étiage, ainsi les plus faibles débits et profondeurs sont également favorables à une précipitation efficace des  $\text{MnO}_x$ . Enfin, bien que moins marqué que celle des lacs, la rivière subit également une stratification à cette période, ce qui limite une remobilisation trop importante du Mn présent à l'interface eau-sédiments. L'hypothèse d'une activité accrue des processus d'oxydation et d'immobilisation du Mn en période estivale est en adéquation avec les plus faibles concentrations en Mn dissous rencontrées en août et en octobre 2018.

En octobre, le brassage automnal réapprovisionne l'intégralité du milieu en OD. La colonne d'eau est également bien mélangée, ce qui occasionne la déstratification thermique du milieu, les conditions redox de l'eau sont plus homogènes, mais moins oxydantes durant l'été. Le pH diminue aussi légèrement probablement dû à des apports externes de composés acidogènes par les eaux de ruissellement. Ainsi, la colonne d'eau, bien que toujours en conditions oxydantes, ne possède plus les conditions optimales à l'oxydation du Mn, la température de l'eau ayant également chuté jusqu'à moins de 3°C (Figure 5.26-2). Ces conditions semblent affecter de façon importante le taux d'oxydation du Mn en surface, les concentrations particulières étant plus de 3 fois moins

importantes en août et octobre 2018. Dans ce contexte, une faible quantité de  $Mn^{2+}$  est en mesure de s'oxyder en surface (Figure 5.26 2A). Cependant, il semble peu probable que les solides formés atteignent les sédiments, les débits et brassage importants liés à la saison se chargeront d'évacuer la majorité du Mn particulaire et dissous en aval (Figure 5.26 2A). À l'interface eau-sédiments, il peut également y avoir une oxydation du Mn (la colonne d'eau étant repositionnée en OD) qui sera en partie incorporé au sédiment (Figure 5.26 2A-C). Cependant il est possible que la majeure partie du Mn solide soit remobilisée par dissolution réductrice (figure 5.26 2B) et transportée dans les eaux sus-jacentes (Figure 5.26 2B-D).

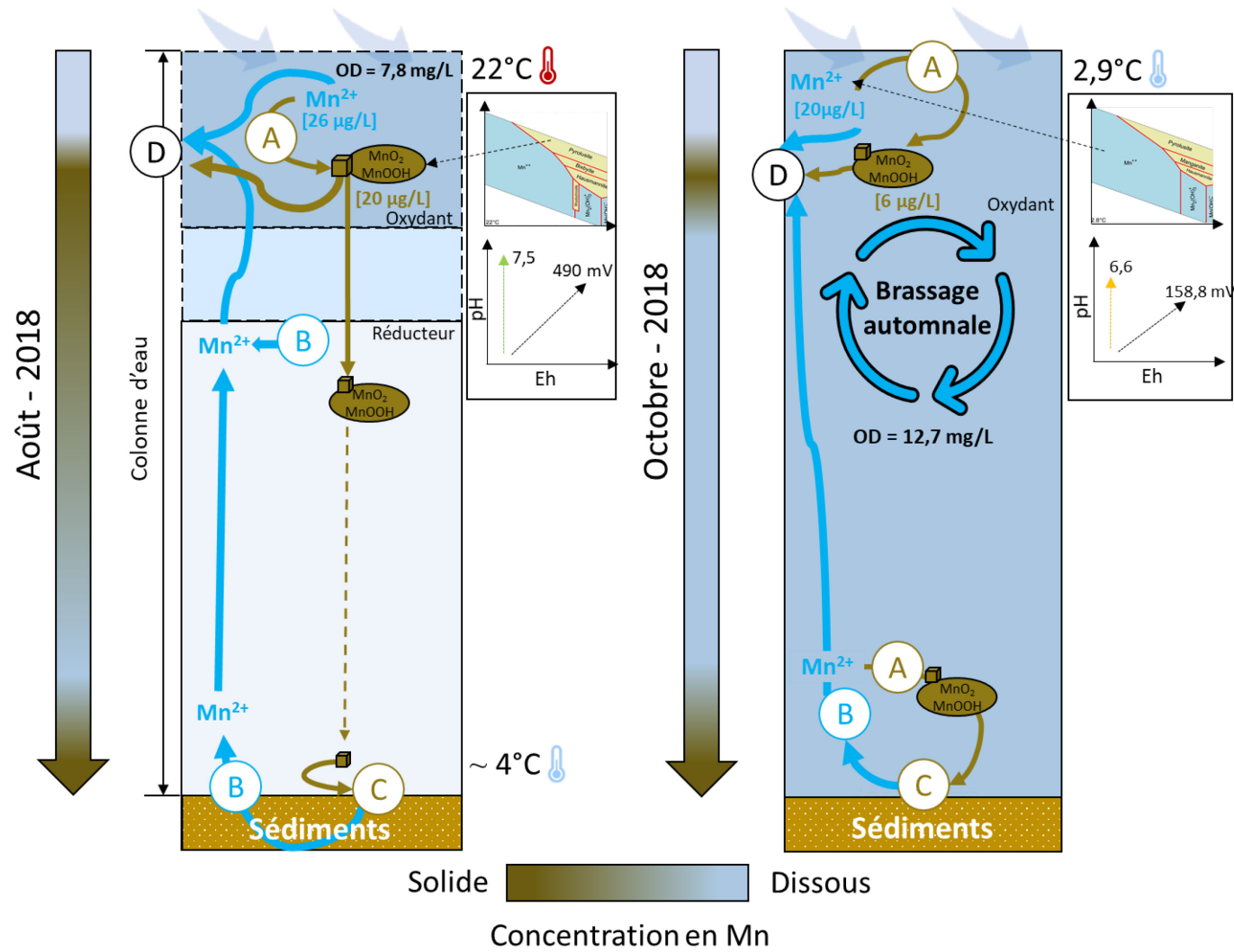


Figure 5.26 : Représentation schématique des processus de mobilisation et d'immobilisation du Mn dans la rivière Harricana pour les périodes août et octobre 2018

Durant l'hiver, la couche de glace présente en surface et la stratification inverse donne un profil réducteur à la colonne d'eau. Ce milieu favorise considérablement la réduction du Mn dont les concentrations dissoutes augmentent et s'accumulent durant toute la période hivernale. Ainsi, même si le Mn peut éventuellement être oxydé dans les conditions légèrement plus oxydantes en surface (Figure 27 1-A), celui-ci est rapidement réduit par dissolution réductrice dans la colonne d'eau (Figure 27 1-B). Toutefois, une petite quantité de Mn parvient à atteindre les sédiments en raison du faible brassage des eaux durant l'hiver dû au couvert de glace et des faibles débits. À l'interface eau-sédiments, des échanges redox importants se produisent. Une grande quantité de Mn solide est probablement remise en solution et rejoint les eaux sus-jacentes, régulant naturellement les concentrations en Mn solides présents dans les sédiments (Figure 5.27 1-B). En effet, une grande variété de composés présents dans les eaux et les sédiments sont capables de réduire les oxydes de Mn (Davison, 1993). Ces agents réducteurs sont responsables du processus de libération du Mn(II). Les oxydes de Mn peuvent être réduits chimiquement, par réaction avec un réducteur inorganique (p. ex.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) ou organique, ou même réduit directement par des micro-organismes (Kamgaing, 2015). L'appauvrissement voire l'absence d'OD avec la profondeur favorise également la réduction du Mn solide issu des sédiments. Cette remobilisation importante du Mn solide permet de garantir que seules des concentrations relativement faibles et stables sont intégrées dans les sédiments de fond à long terme (Figure 5.27 1-C). Les concentrations moyennes mesurées dans les sédiments étant de 0,05 ppm sur les 6 carottes prélevées.

Enfin, en mai, le brassage printanier assure le transport (Figure 5.27 2-D) et l'apport (Figure 5.27 2-E) du Mn(II) dissous accumulé dans les réservoirs durant l'hiver, mais aussi issus de la fonte des neiges. Comme le montrent les fortes concentrations moyennes mesurées à cette période de l'année (54  $\mu\text{g/L}$ ). Le réapprovisionnement de la colonne d'eau en OD (11,2 mg/L) et l'augmentation des températures permet d'accroître le processus d'oxydation du Mn (Figure 5.27 2-A) en surface, mais aussi plus en profondeur. Ceci sans toutefois empêcher le processus de dissolution réductrice de suivre son cours. À cette période de l'année, les forts débits et le brassage de la rivière de nouveau en contact avec les courants d'air favorisent le transport du Mn solide et dissous en surface (Figure 5.27 2-D), mais aussi sa remobilisation en profondeur.



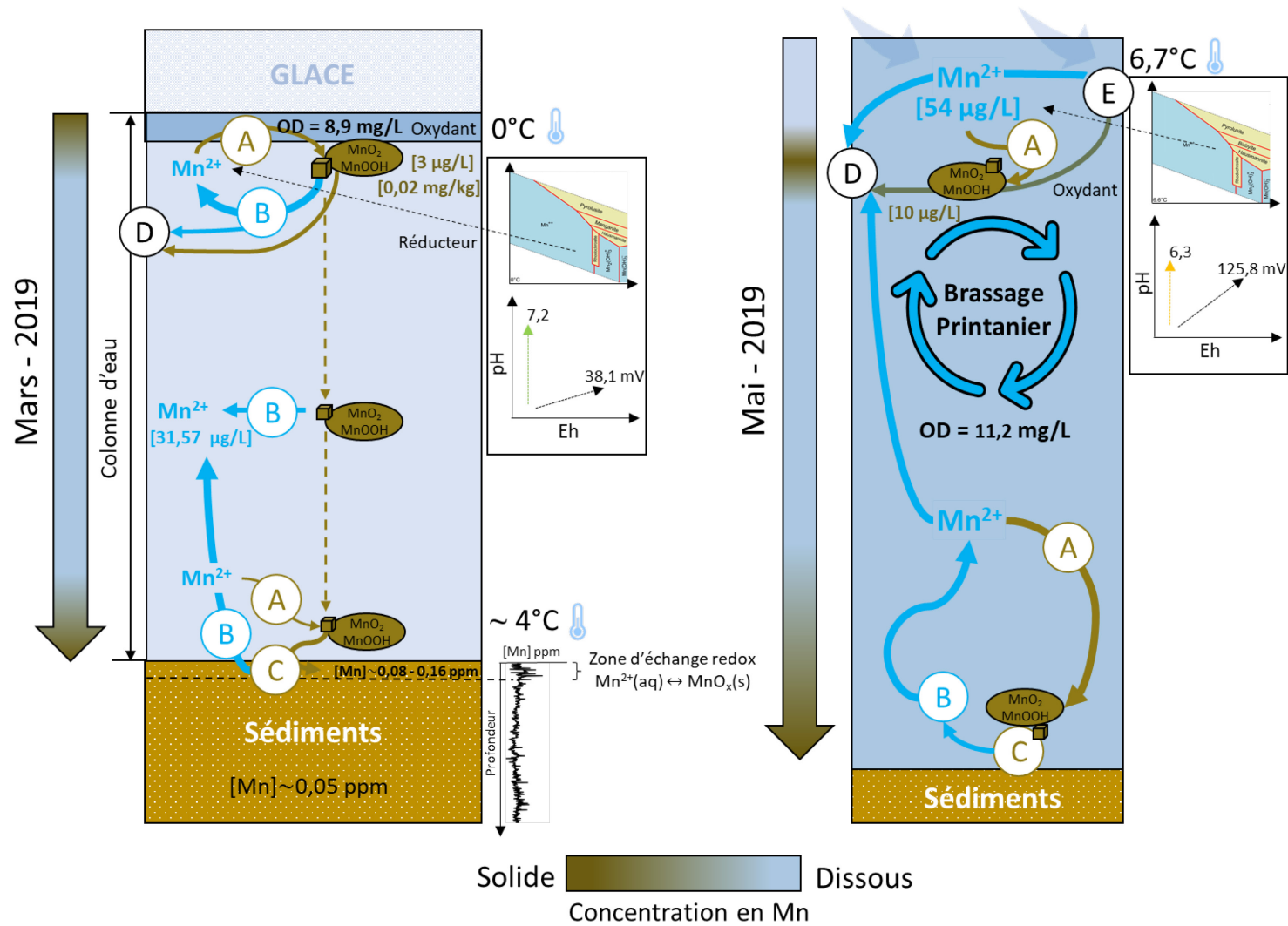


Figure 5.27 : Représentation schématique des processus de mobilisation et d'immobilisation du Mn dans la rivière Harricana pour les périodes août et octobre 2019

## CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

### 6.1 Rappel des objectifs et de l'approche méthodologique

Ce projet de recherche avait pour objectif général d'évaluer les mécanismes qui régissent la mobilité du Mn en contexte minier, ainsi que dans le milieu naturel. Pour ce faire, l'approche méthodologique proposée a été scindée en deux axes de recherche à savoir :

L'étude d'échantillons de résidus de dolomite mi-calcinée et de calcite post-traitement de DM contaminé en Mn. Les résidus de dolomite mi-calcinée étaient issus d'essais de traitement en laboratoire d'un DMA réel et de deux DNC, synthétique et réel. L'échantillon de calcite, quant à lui, provenait d'un traitement passif de DMA mis en place sur un site minier restauré.

Plus spécifiquement, l'objectif était de réaliser une évaluation comparative des mécanismes d'élimination et d'immobilisation du Mn sur des matériaux neutralisants modifié (dolomite mi-calcinée) et naturel (calcite). Cette évaluation a été accomplie au moyen d'une caractérisation chimique et minéralogique des solides étudiés, complétée par des essais de lixiviation destinés à déterminer la mobilité du Mn.

L'étude du comportement hydrogéochimique du Mn en milieu naturel est représentée par la rivière Harricana en Abitibi-Témiscamingue. Les investigations ont été réalisées sur la base de mesures des paramètres physicochimique, d'échantillons d'eau de surface, de SES et de carottages de sédiment de fond. Le suivi de la mobilité spatiale du Mn dissous et solide a été établi sur la base d'un plan d'échantillonnage comprenant 7 points de prélèvements sur un tronçon de la rivière. Les échantillonnages ont été réitérés sur 4 campagnes ayant eu lieu durant les mois d'août/octobre 2018 et mars/mai 2019.

Les analyses chimiques des eaux de surface et les mesures physicochimiques ont servi à la réalisation de modélisations géochimiques destinées à déterminer les formes solides du Mn susceptibles d'être rencontrées dans ces eaux naturelles et d'en étudier leur mobilité. En parallèle, l'étude de la mobilité du Mn sous forme dissous [Mn(II)] et particulière [MnO<sub>x</sub>] a eu pour objectif de déterminer quelles sont les phases dominantes et les mécanismes associés au transport du Mn.

## 6.2 Principales conclusions

- **Étude des mécanismes d'enlèvement du Mn dans le drainage miner**

Les résultats obtenus à la suite des travaux de caractérisation des solides post-traitements ont permis d'apporter les informations suivantes:

- Les analyses chimiques de la dolomite mi-calcinée confrontée à un DMA réel (R-DMA : pH 2,4; 623 mg/L Fe; 22 mg/L Mn;  $\text{SO}_4^{2-}$ : 36 g/L) ont démontré que le traitement du Mn était inefficace. Tandis que le Fe a été éliminé à plus de 80% dans l'effluent R-DMA, celui-ci semble être le principal contaminant immobilisé par la dolomite aux dépens du Mn.
- La caractérisation minéralogique et la modélisation à l'équilibre géochimique ont révélé que le Fe et les  $\text{SO}_4^{2-}$  précipitaient principalement sous la forme d'oxydes de fer et d'hydroxysulfates (gypse, schwertmannite) dans les résidus R-DMA. Ces derniers étaient présents sous forme de précipités recouvrant les grains de dolomite semi-calcinés. Cela les rendant responsables de la diminution rapide de la capacité de neutralisation du matériau et de l'inhibition de l'enlèvement du Mn lors du traitement par R-DMA.
- Les analyses chimiques de la dolomite mi-calcinée confrontée à un DNC synthétique (S-DNC; pH 6,8; 47 mg/L Mn) ont démontré que le Mn a été immobilisé avec une augmentation de 87% de sa concentration dans le matériau. Cela s'explique par la faible présence de Fe dans l'effluent synthétique. Dans les solides ayant été en contact avec un DNC synthétique on constate une faible rétention du Mn, ce qui est probablement dû à une faible concentration de Mn dans le DM utilisé pour alimenter le réacteur à colonnes.
- Les résultats de l'analyse minéralogique ont montré que le Mn était immobilisé dans les échantillons de S-DNC, R-DNC et CAL sous la forme d'oxydes de Mn  $[\text{MnO}]$  immobilisés en surface des matériaux sous la forme de précipités noirâtres.
- La dolomite calcinée semble conserver des propriétés neutralisantes importantes dans le temps. Le pH de la pâte le plus élevé a été trouvé pour les résidus de R-DNC et de S-DNC, avec des valeurs de 8,5 et 8,8. Les analyses minéralogiques ont révélé la présence de brucite  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  dans les échantillons, probablement produite par l'hydratation de la périclase  $[\text{MgO}]$ . La présence de brucite pouvant contribuer à augmenter et tamponner le pH de la solution à des valeurs supérieures à 8.

- Sur la base des caractérisations, deux mécanismes d'immobilisation du Mn se produisant dans les résidus S-DNC ont été identifiés comme étant : i) une oxydation du Mn(II) dissous en Mn(III)→Mn(IV) insolubles puis sa précipitation en surface de la dolomite sous forme d'oxydes  $[\text{MnO}_{2(s)}]$  à  $\text{pH} > 8$ ; ii) l'adsorption du Mn(II) sur la surface du minéral résultant  $[\text{MnO}_{2(s)}]$ .
- Pour les résidus du R-DMA, le Mn serait remobilisé par dissolution réductrice de ces oxydes préalablement formés dû à la présence de sulfures et de Fe. Ces derniers se servant du Mn solide comme d'accepteur d'électrons pour leur propre oxydation.
- L'analyse des éluats issus du test de lixiviation CTEU-9 a révélé que le Mn n'était peu ou pas remobilisé à pH 7. Les concentrations étant en-dessous des limites de détection. Cependant, le pH des éluats R-DNC et S-DNC n'était plus conforme ( $\text{pH} > 9,5$ ) aux critères de rejets provincial et fédéral. Ceci suggère qu'un traitement de polissage des effluents est nécessaire pour respecter les limites légales.

En résumé, les résultats confirment l'efficacité de la dolomite mi-calcinée dans le traitement du Mn dans le DNC à faible concentration en Fe ( $< 0,05 \text{ mg/L}$ ). Toutefois, les résultats des essais de lixiviation suggèrent qu'un traitement de polissage des effluents est nécessaire pour respecter les limites légales de rejet pour le pH qui doit être compris entre  $\geq 6$  et  $< 9,5$ . La présence d'agents réducteurs, responsables du processus de dissolution réductrice de Mn(II), comme le fer et les sulfures semblent être une barrière difficilement surmontable pour le traitement du Mn présent dans le DMA. De plus, la précipitation intense d'hydroxysulfates dans la colonne R-DMA est un frein à l'efficacité à long terme de la dolomite mi-calcinée dû au phénomène de colmatage observé dans la colonne et à la diminution plus rapide des propriétés neutralisantes du matériau.

#### • Étude du comportement hydrogéochimique du Mn en milieu naturel

Les résultats analytiques et les modélisations géochimiques obtenus à la suite des quatre campagnes d'échantillonnage effectuées sur la rivière Harricana ont permis de faire ressortir les conclusions suivantes :

- Les analyses des eaux de surface et des SES ont démontré que le Mn dissous est la phase dominante dans les eaux de la rivière Harricana, et ce sur les 4 périodes d'échantillonnage.

- La répartition des concentrations en Mn dans la colonne d'eau, sa mobilité et sa spéciation (dissous vs. particulaire) est tributaire des variations saisonnières en particulier via les changements de température, pH et Eh. Les tendances saisonnières indiquent que le pic de Mn dissous se réalise en mai ; lorsque la rivière est soumise au brassage printanier dû à la fonte des neiges. Les fortes concentrations en Mn sont en partie issues de son accumulation dans l'hypolimnion des lacs associés à la rivière.
- Les concentrations les plus élevées en Mn particulaire présent dans les SES ont été mesurées durant le mois d'août 2018. Les températures moyennes élevées (22°C), les conditions plus oxydantes du milieu (490,2 mV) et le pH plus élevé (7,5) semblent favoriser l'oxydation du Mn. Les calculs thermodynamiques indiquent que les oxyhydroxydes de Mn sont les formes les plus susceptibles de précipiter à cette période de l'année avec par ordre d'importance du champ de stabilité : pyrolusite > bixbyite > birnessite > manganite > hausmannite. Pour les autres périodes de prélèvement, l'intégralité des échantillons se situait dans le champ de stabilité du Mn(II) dissous. Ceci est en adéquation avec les IS calculés pour les mois d'octobre 2018, mars et mai 2019 où l'ensemble des minéraux porteurs de Mn se trouvaient sous-saturés.
- Les analyses  $\mu$ XRF des carottes de sédiments ont révélé que les concentrations les plus élevées en Mn se trouvent dans les vingt premiers centimètres de sédiments. Cet intervalle, proche de l'interface eau-sédiments, peut être considéré comme une zone où les processus redox sont importants, permettant la remobilisation du Mn solide. La répartition géochimique du Mn dans les sédiments a révélé des concentrations moyennes comprises entre 0,05 et 0,06 ppm dans les carottes des sédiments de fond échantillonnés. Ceci tend à démontrer que l'incorporation permanente du Mn dans les sédiments est relativement faible, le Mn particulaire (oxyhydroxydes) fraîchement oxydé étant rapidement réduit dans la colonne d'eau ou à l'interface eau-sédiments.

Donc, deux mécanismes majeurs semblent dicter la mobilité et la forme du Mn dans le milieu naturel : i) la dissolution réductrice des particules de  $\text{MnO}_x$  en Mn(II), identifié comme étant le processus majoritaire, qui régule la séquestration du Mn dans les sédiments ; ii) l'oxydation du Mn dissous sous forme de particules de  $\text{MnO}_x$  qui précipitent sur les sédiments.

### 6.3 Recommandations

Le premier axe de recherche de cette étude a permis de confirmer les performances prometteuses de la dolomite mi-calcinée pour le traitement du Mn dans le DNC, déjà mise en évidence (Calugaru et al., 2019). Les travaux menés dans le cadre de ce projet ont permis d'identifier les principaux mécanismes d'enlèvement du Mn ainsi que les facteurs limitant son enlèvement dans le DM. Ainsi, l'objectif général et les objectifs spécifiques de cette première phase de l'étude peuvent être considérés comme atteints. Cependant, afin d'approfondir les connaissances sur la viabilité de la dolomite modifiée comme technologie de traitement efficace du Mn dans le DM, les recommandations et besoins de recherche suivants peuvent être formulés :

1. Des études complémentaires devraient être entreprises pour évaluer les performances et la longévité de la dolomite mi-calcinée dans des conditions d'écoulement continu à une plus grande échelle. Pour ce faire, des essais de traitement en colonne de plus grande dimension peuvent être envisagés (p. ex. : Genty, 2012; Rakotonimaro, 2017).
2. Des essais à plus grande échelle permettraient de compléter l'évaluation des mécanismes d'élimination et d'immobilisation du Mn. En effet, la présence de davantage de résidus post-traitement permettrait de réaliser une caractérisation minéralogique plus exhaustive (état d'oxydation, surface, structure) permettant d'identifier avec précision la forme du Mn ainsi que d'autres minéraux secondaires. Par exemple, les techniques d'analyse par spectroscopie photoélectronique par rayons X/Spectroscopie électronique pour analyse chimique (XPS / ESCA) sont capables d'identifier l'état d'oxydation et de mesurer l'épaisseur d'oxyde présent dans un échantillon.
3. Davantage d'essais de lixiviation devraient être entrepris pour évaluer la stabilité à long terme et le comportement géochimique du matériau, du Mn et des autres contaminants immobilisés lors du traitement. Par exemple, avec de plus grandes quantités de résidus, il pourrait être pertinent de réaliser un essai de lixiviation pHstat. Celui-ci, en plus d'être capable de déterminer le pouvoir tampon ou neutralisant acide des solides, permet également de mieux évaluer la spéciation chimique et le comportement des contaminants dans des conditions environnementales changeant en fonction du pH (Jouini et al., 2019). Les tests pHstat sont réalisés en mélangeant les solides étudiés avec de l'eau, en ajustant le

pH de lixiviat compris entre 2 et 12 avec de l'acide dilué ( $\text{HNO}_3$ ) ou avec une base diluée ( $\text{NaOH}$ ) (USEPA, 2012).

4. Le potentiel d'adsorption du Mn(II) sur les solides d'oxydes de Mn préalablement formés pendant le traitement devrait également faire l'objet d'une évaluation plus approfondie. En effet, comme identifié préalablement, les revêtements de  $\text{MnO}_x$  formés sur la dolomite micalinée permettent une oxydation de surface du Mn(II) (Cerrato et al., 2011; Islam et al., 2010). Toutefois, pour favoriser le fonctionnement du processus d'adsorption sur les supports  $\text{MnO}_x$ , certaines conditions doivent être remplies (p. ex. présence de suffisamment de Mn(II) disponible, de site d'absorption en surface des  $\text{MnO}_x$ , influence du pH sur la capacité de sorption cationique ; Brandhuber et al., 2013).
5. Le recours à un inoculum de bactéries oxydant le Mn pour permettre l'optimisation de l'oxydation du Mn(II) et du Mn(III) et (IV) peu solubles sous forme de Mn-oxyde, serait également une piste à explorer. Rappelons que l'oxydation du Mn médié par les bactéries, en plus de se produire à des pH quasi neutres, possède une cinétique d'oxydation et de précipitation jusqu'à  $10^5$  fois supérieures à celles de l'oxydation abiotique (Tebo et al., 2004; Skousen et al., 2017).
6. Enfin, le devenir des résidus de dolomite modifiée une fois saturés en contaminants inorganiques doit également être pris en considération. Les essais de lixiviation CTEU-9 ont démontré que les concentrations en métaux dans les éluats demeuraient inférieures aux limites de seuils fixés par la D019 et le MDMER. Cependant, une étude plus approfondie du comportement environnemental de ces résidus est nécessaire afin d'éviter tout risque de relargage des contaminants dans l'environnement et de déterminer les conditions de stockage conforme pour ces résidus. Pour les contaminants inorganiques, comme les métaux, l'ajout d'un liant hydraulique cimentaire (p. ex. ciment Portland) aux résidus de traitement contaminés est recommandé par le guide ressource sur les procédés de stabilisation et solidification élaborée par l'USEPA (USEPA, 1999).

À propos du deuxième axe de recherche, les investigations menées ont permis d'avoir un aperçu global de la répartition des flux dissous, particulaire et sédimentaire de Mn dans la rivière Harricana. Les formes du Mn, les principaux mécanismes influençant sa mobilité ont également pu être définis. Néanmoins, plusieurs aspects sont encore à approfondir pour pouvoir comprendre

l'intégralité du cycle hydrogéochimique du Mn dans le milieu naturel. Pour cela les investigations complémentaires suivantes pourraient être réalisées :

- Des prélèvements d'eau et des mesures physicochimiques (pH, Eh, OD, T°) devraient être réalisés à différentes profondeurs dans la rivière et les lacs associés. Ceci permettrait d'avoir une meilleure idée de la répartition du Mn dissous et particulaire dans la colonne d'eau et à l'interface eau-sédiments.
- Une attention particulière devrait être accordée à la mobilité du Mn à l'interface eau-sédiments. Celle-ci ayant été identifiée comme une zone où le cycle d'oxydoréduction du Mn est très probablement important. Il serait opportun d'étudier plus en détail l'influence d'agents réducteurs inorganiques (p. ex :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) présents à cette interface et responsable du processus de libération de Mn(II).
- Des analyses minéralogiques (p. ex : DRX, MEB-EDS) devraient être réalisées sur les SES et les sédiments de fond. Ceci afin d'identifier précisément les minéraux porteurs de Mn présents et les associations potentielles avec d'autres éléments dans ces deux phases respectives. En effet, aucune analyse minéralogique n'a pu être réalisée sur les SES en raison de la trop faible quantité d'échantillons récoltés. L'U.S. Geological Survey a développé une méthodologie de prélèvement des SES dans de grands volumes d'eau par centrifugation en flux continu en vue d'une analyse chimique (Conn et al., 2016). Cette méthode permettrait de recueillir une quantité de SES suffisante pour l'analyse minéralogique. Dans le cas d'analyse MEB-EDS des sédiments de fond, il serait préférable de réaliser des lames minces polies. La commission géologique du Canada (CGC) et l'Institut national de la recherche scientifique (INRS) ont récemment développé un protocole d'imprégnations d'échantillons de carottes de sédiments pour la préparation de lames minces (Normandeau et al., 2019). Cette méthode permet d'augmenter la fiabilité des interprétations et des analyses sédimentologiques puisque le faciès sédimentaire et les particules sont examinés dans leurs dispositions originales.
- Enfin, l'importance de l'influence de l'activité bactérienne dans le cycle naturel du Mn a largement été démontrée dans la littérature. Il paraît donc essentiel d'étudier les interactions ayant lieu entre le processus d'oxydoréduction du Mn et ces micro-organismes pour appréhender le comportement hydro(bio)géochimique du Mn dans son ensemble.



## RÉFÉRENCES

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., Nieto, J.M. (2006) . The behaviour of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 70(16), 4130-4139. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1367>.
- Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1-2), 36-59.
- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13), 1139-1145.
- Alexander, A. C., Chambers, P. A., & Jeffries, D. S. (2017). Episodic acidification of 5 rivers in Canada's oil sands during snowmelt: A 25-year record. *Science of the Total Environment*, 599, 739-749.
- ASTM. (1995). Standard test method for pH of soils (ASTM D 4972 – 0195a). *ASTM International*.
- Aubertin, M., Bussière, B., & Zagury, J. (2011). La gestion des rejets miniers au Québec. *L'État du Québec*, 225-232.
- Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L., Chapuis, R., Julien, M., Belem, T., Richard, S., Mbonimpa, M., Benzaazou, M., Li, L. (2002). *La gestion des rejets miniers dans un contexte de développement durable et de protection de l'environnement*. Congrès annuel de la société canadienne de génie civil, 5-8 juin, Montréal, Québec, Canada, 10p.
- Ayora, C., Caraballo, M. A., Macias, F., Rötting, T. S., Carrera, J., Nieto, J.-M. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt : 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), 7837-7853.
- Barakat, M. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.
- Barceloux, D. G. (1999). Manganese. *Journal of Toxicology : Clinical Toxicology*, 37(2), 293-307.
- Bargar, J. R., Tebo, B. M., & Villinski, J. E. (2000). In situ characterization of Mn (II) oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(16), 2775-2778.

- Bargar, J., Webb, S., & Tebo, B. (2005). EXAFS, XANES and in-situ SR-XRD characterization of biogenic manganese oxides produced in sea water. *Physica Scripta*, 2005(T115), 888-890.
- Bernier, L. R. (2005). The potential use of serpentinite in the passive treatment of acid mine drainage: batch experiments. *Environmental Geology*, 47(5), 670-684.
- Bondur, R., Cloutier, V., Rosa, E., & Roy, M. (2020). An exploratory data analysis approach for assessing the sources and distribution of naturally occurring contaminants (F, Ba, Mn, As) in groundwater from southern Quebec (Canada). *Applied Geochemistry*, 114, 104500.
- Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., Cappellen, P. V., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A., & Campbell, K. (2010). Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. *Environmental Science & Technology*, 44(1), 15-23.
- Bouchard, M., Laforest, F., Vandelac, L., Bellinger, D., & Mergler, D. (2006). Hair manganese and hyperactive behaviors: pilot study of school-age children exposed through tap water. *Environmental Health Perspectives*, 115(1), 122-127.
- Brandhuber, P., Clark, S., Knocke, W., & Tobiasson, J. (2013). Guidance for the treatment of manganese. *Water Research Foundation*, Denver, Colorado, 168p.
- Bryant, C. L., Farmer, J. G., MacKenzie, A. B., Bailey-Watts, A. E., & Kirika, A. (1997). Manganese behavior in the sediments of diverse Scottish freshwater lochs. *Limnology and Oceanography*, 42(5), 918-929.
- Bryant, L. D., Hsu-Kim, H., Gantzer, P. A., & Little, J. C. (2011). Solving the problem at the source : Controlling Mn release at the sediment-water interface via hypolimnetic oxygenation. *Water Research*, 45(19), 6381-6392.
- Burn, M. J., & Palmer, S. E. (2014). Solar forcing of Caribbean drought events during the last millennium. *Journal of Quaternary Science*, 29(8), 827-836.
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R., & Benzaazoua, M. (2005). *Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées*. Symposium 2005 sur l'environnement et les mines, 15-18 mai, Rouyn-Noranda, Québec, Canada, 29p.
- Calugaru, I. L. (2014). *Modification des matériaux naturels et des résidus industriels et application à la rétention des métaux du drainage minier. Mémoire de maîtrise*. Institut de recherche

- en mines et environnement (IRME)-Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, QC, Canada, 135p.
- Calugaru, I. L., Neculita, C. M., Genty, T., Bussière, B., & Potvin, R. (2017). Removal of Ni and Zn in contaminated neutral drainage by raw and modified wood ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52(2), 117-126.
- Calugaru, I.L., Genty, T., Neculita, C.M. (2018a). Treatment of manganese in neutral and acid mine drainage using modified dolomite. *Journal of Environmental Management*, 310, 48-55.
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R. (2016). Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *J. Hazard. Mater.* 310, 48-55. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.069>
- Calugaru, I.L., Neculita, C.M., Genty, T., Zagury, G.J. (2018b). Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials. *Journal of Environmental Management*, 212, 142-159.
- Cannon, W. F., Kimball, B. E., & Corathers, L. A. (2017). *Manganese, chap. L of Critical Mineral Resources of the United States - Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C (édit.), (Professional Paper 1802– L), U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 40p.
- Caraballo, M. A., Santofimia, E., & Jarvis, A. P. (2010). Metal retention, mineralogy, and design considerations of a mature permeable reactive barrier (PRB) for acidic mine water drainage in Northumberland, UK. *American Mineralogist*, 95(11-12), 1642-1649.
- Carlson, K. H., Knocke, W. R., & Gertig, K. R. (1997). Optimizing treatment through Fe and Mn fractionation. *American Water Works Association*, 89(4), 162-171.
- CEAEQ (2012) Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques (MA. 100). In. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom11.pdf>.
- CEAEQ. (2006). Détermination du carbone et du soufre : méthode par combustion et dosage par spectrophotométrie infrarouge (MA. 310 – CS 1.0) . In. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA310CS10.pdf>.
- CEAEQ. (2016). Détermination des anions fluorure, chlorure et sulfate dans l'eau : dosage par chromatographie ionique avec détecteur conductivimétrique, MA. 303–Anions1.1.

- <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA303Anions11.pdf> (last access: July 23, 2019).
- CEAEQ. (2016). Détermination du carbone inorganique dissous, du carbone organique dissous et du carbone organique total : méthode par détection infrarouge. (MA. 300 – C 1.0. 10). In. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA300C10.pdf>.
- CEAEQ. (2015). Détermination des solides en suspension totaux et volatils: méthode gravimétrique. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA115SS12.pdf>
- Cerrato, J. M., Knocke, W. R., Hochella, M. F., Dietrich, A. M., Jones, A., & Cromer, T. F. (2011). Application of XPS and Solution Chemistry Analyses to Investigate Soluble Manganese Removal by MnOx(s)-Coated Media. *Environmental Science & Technology*, 45(23), 10068-10074.
- Chaudhury, R. R., Sobrinho, J. A., Wright, R. M., & Sreenivas, M. (1998). Dissolved oxygen modelling of the Blackstone River (northeastern United States). *Water Research*, 32(8), 2400-2412.
- Cherry, D., Currie, R., Soucek, D., Latimer, H., & Trent, G. (2001). An integrative assessment of a watershed impacted by abandoned mined land discharges. *Environmental Pollution*, 111(3), 377-388.
- Christenson, H., Pope, J., Trumm, D., Uster, B., Newman, N., & Young, M. (2016). *Manganese removal from coal mine drainage using limestone leach beds*. Proceedings of the International Mine Water Association conference, 11-15 July, Leipzig, Germany, 906-912.
- Cloutier, V., Blanchette, D., Dallaire, P.-L., Nadeau, S., Rosa, E. and Roy, M. (2013). Projet d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de l'Abitibi- Témiscamingue (partie 1). Rapport final déposé au MDDEFP. 135 p., 26 annexes, 25 cartes thématiques.
- Cloutier, V., Rosa, E., Nadeau, S., Dallaire, P.-L., Blanchette, D., and Roy, M. (2015). Projet d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de l'Abitibi- Témiscamingue (partie 2). Rapport de recherche P002.R3. Groupe de recherche sur l'eau souterraine, Institut de recherche en mines et en environnement, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 313 p., 15 annexes, 24 cartes thématiques (1:100 000).
- Conn, K.E., Dinicola, R.S., Black, R.W., Cox, S.E., Sheibley, R.W., Foreman, J.R., Senter, C.A., & Peterson, N.T. (2016). *Continuous-flow centrifugation to collect suspended sediment for*

- chemical analysis*: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 1, chap. D6, 31 p., plus appendixes, <https://doi.org/10.3133/tm1D6>.
- Corella, J. P., Brauer, A., Mangili, C., Rull, V., Vegas-Vilarrúbia, T., Morellón, M., & Valero-Garcés, B. L. (2012). The 1.5-ka varved record of Lake Montcortès (southern Pyrenees, NE Spain). *Quaternary Research*, 78(2), 323-332.
- Cravotta, C. A. (2008). Laboratory and field evaluation of a flushable oxic limestone drain for treatment of net-acidic drainage from a flooded anthracite mine, Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, 23(12), 3404-3422.
- Crossgrove, J., & Zheng, W. (2004). Manganese toxicity upon overexposure. *NMR in Biomedicine : An International Journal Devoted to the Development and Application of Magnetic Resonance In Vivo*, 17(8), 544-553.
- Croudace, I. W., & Rothwell, R. G. (Eds.). (2015). *Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences*. Developments in Paleoenvironmental Research (Vol. 17), John P. Smol, Kingston, Ontario, Canada, 668p.
- Croudace, I. W., Rindby, A., & Rothwell, R. G. (2006). ITRAX: description and evaluation of a new multi-function X-ray core scanner. *Geological Society*, London, Special Publications, 267(1), 51-63.
- Dashtban Kenari, S. L., & Barbeau, B. (2014). Pyrolucite fluidized-bed reactor (PFBR): A robust and compact process for removing manganese from groundwater. *Water Research*, 49, 475-483.
- Davies, S. J., Lamb, H. F., & Roberts, S. J. (2015). *Micro-XRF core scanning in palaeolimnology: recent developments*. In : Micro-XRF studies of sediment cores, Paleoenvironmental Research (Vol. 17), John P. Smol, Kingston, Ontario, Canada, 189-226.
- Davison, W. (1993). Iron and manganese in lakes. *Earth-Science Reviews*, 34(2), 119-163.
- Davison, W., Woof, C., & Rigg, E. (1982). The dynamics of iron and manganese in a seasonally anoxic lake; direct measurement of fluxes using sediment traps. *Limnology and Oceanography*, 27(6), 987-1003.
- De Schamphelaire, L., Rabaey, K., Boon, N., Verstraete, W., & Boeckx, P. (2007). Minireview: The Potential of Enhanced Manganese Redox Cycling for Sediment Oxidation. *Geomicrobiology Journal*, 24(7-8), 547-558.

- Direction de l'eau potable et des eaux souterraines. Guide d'interprétation du Règlement sur la qualité de l'eau potable, ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. 2019. 124 pages.  
[http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/potable/reglement/guide\\_interpretation\\_RQEP.pdf](http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/potable/reglement/guide_interpretation_RQEP.pdf)  
 (page consultée le 18/09/2019)
- Drahota, P., Škaloud, P., Nováková, B., & Mihaljevič, M. (2014). Comparison of Pb, Zn, Cd, As, Cr, Mo and Sb adsorption onto natural surface coatings in a stream draining natural As geochemical anomaly. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 93(3), 311-315.
- El Adnani, M., Plante, B., Benzaazoua, M., Hakkou, R., Bouzahzah, H., 2016. Tailings weathering and arsenic mobility at the abandoned Zgounder Silver Mine, Morocco. *Mine Water Environ.* 35(4), 508-524. <https://doi.org/10.1007/s10230-015-0370-4>
- Emerson, D., Garen, R. E., & Ghiorse, W. C. (1989). Formation of Metallogenium-like structures by a manganese-oxidizing fungus. *Archives of Microbiology*, 151(3), 223-231.
- Ethier, M. P. (2018). *Évaluation de la performance d'un système de recouvrement monocouche avec nappe surélevée pour la restauration d'un parc à résidus miniers abandonné*. Thèse de doctorat. Institut de recherche en mines et environnement (IRME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, QC, Canada, 456 p.
- Feng, D., Van Deventer, J., & Aldrich, C. (2004). Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags. *Separation and Purification Technology*, 40(1), 61-67.
- Filipek, L. H., Nordstrom, D. K., & Ficklin, W. H. (1987). Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California. *Environmental Science & Technology*, 21(4), 388-396.
- Gaillardet, J., Viers, J., & Dupré, B. (2003). *Trace elements in river waters*. Treatise on Geochemistry, 5, 605p.
- GARD. (2009). *Global Acid Rock Drainage Guide*. Guide was sponsored by The International Network for Acid Prevention (INAP) with the support of the Global Alliance, 473p.
- Gazea, B., Adam, K., & Kontopoulos, A. (1996). A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 9(1), 23-42.

- Genty, T. (2009). *Peut-on traiter efficacement le drainage neutre contaminé à l'aide de techniques utilisant la sorption comme principal mécanisme de traitement ?* Rapport de synthèse environnementale présenté comme exigence partielle du doctorat en science de l'environnement, Institut de recherche en mines et environnement (IRME)-Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, QC, Canada, 56p.
- Genty, T. (2012). *Comportement hydro-bio-géo-chimique de systèmes passifs de traitement du drainage minier acide fortement contaminé en fer*. Thèse de doctorat. Institut de recherche en mines et environnement (IRME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, QC, Canada, 270p.
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J. (2012) . Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: Assessment of retention mechanism. *Mine Water Environment*, 31(4), 273-286.
- Goodwill, J. E., Mai, X., Jiang, Y., Reckhow, D. A., & Tobiason, J. E. (2016). Oxidation of manganese (II) with ferrate: stoichiometry, kinetics, products and impact of organic carbon. *Chemosphere*, 159, 457-464.
- Gounot, A.-M. (1994). Microbial oxidation and reduction of manganese: Consequences in groundwater and applications. *FEMS Microbiology Reviews*, 14(4), 339-349.
- Gouvernement du Canada . (2018). *Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants (DORS/2002-222)*. Ministère de la Justice du Canada, publié le 17 décembre 2018, 74p.
- Gouvernement du Québec. (2012). *Directive 019 sur l'industrie minière*. Ministère du développement durable, environnement et parcs, Gouvernement du Québec, 105p.
- Graham, M. C., Gavin, K. G., Kirika, A., & Farmer, J. G. (2012). Processes controlling manganese distributions and associations in organic-rich freshwater aquatic systems: the example of Loch Bradan, Scotland. *Science of the Total Environment*, 424, 239-250.
- Hallberg, K. B., & Johnson, D. B. (2005). Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors. *Science of the Total Environment*, 338(1-2), 115-124.
- Health Canada. (2019). *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document—Manganese*. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and

- Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario. (Catalogue No H144-39/2017E-PDF).
- Hedrich, S., Johnson, D.B. (2012). A modular continuous flow reactor system for the selective bio-oxidation of iron and precipitation of schwertmannite from mine-impacted waters. *Bioresource Technology*. 106, 44-49.
- Hem, J. D. (1985). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. U.S.Geological Survey Water-Supply, Paper 2254, 223p.
- Henrot, J., & Wieder, R. K. (1990). Processes of iron and manganese retention in laboratory peat microcosms subjected to acid mine drainage. *Journal of Environmental Quality*, 19(2), 312-320.
- Horowitz, A. J. (1985). *A primer on trace metal-sediment chemistry*. United States Government Printing Office, Washington, District of Columbia (DC), 67p.
- Howe, P., Malcolm, H., & Dobson, S. (2004). *Manganese and its compounds: environmental aspects*. World Health Organization (WHO), Geneva, Switzerland, 63p.
- Islam, A. A., Goodwill, J. E., Bouchard , R., Tobiasson, J. E., & Knocke, W. R. (2010). Characterization of filter media MnO<sub>x</sub>(s) surfaces and Mn removal capability. *American Water Works Association*, 102(9), 71-83.
- John, D.A., Leventhal, J.S., 1995. *Bioavailability of metals*. In: du Bray EA, editor. *Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models*. US Department of the Interior, US Geological Survey:p. OFR-95-831 available online at. <http://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAP2.pdf>
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338(1-2), 3-14.
- Johnson, K. L. (2003). The importance of aeration in passive treatment schemes for manganese removal. *Land Contamination Reclamation*. 11, 205-212.
- Jouini, M., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Genty, T., Benzaazoua, M. (2019) . Stability of metal-rich residues from laboratory multi-step treatment system for ferriferous acid mine drainage. *Environnemental Science Pollution Research*.
- Kamgaing, T. (2015). Précipitation de carbonates de cations divalents dans les systèmes lacustres: intérêt, état des connaissances des mécanismes et suggestions (Revue critique de la littérature). *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 28(2), 81-102.



- Karathanasis, A. D., Edwards, J. D., & Barton, C. D. (2010). Manganese and Sulfate Removal from a Synthetic Mine Drainage Through Pilot Scale Bioreactor Batch Experiments. *Mine Water and the Environment*, 29(2), 144-153.
- Kleinmann, R. L. P., Crerar, D., & Pacelli, R. (1981). Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Minerals Engineering*, 33(3), 300-303.
- KTH (2013). Visual MINTEQ, Version 3.0: A Window Version of MINTEQA2, available at: <http://vminteq.lwr.kth.se/> (last access: August 15, 2019).
- Kylander, M. E., Ampel, L., Wohlfarth, B., & Veres, D. (2011). High-resolution X-ray fluorescence core scanning analysis of Les Echets (France) sedimentary sequence: new insights from chemical proxies. *Journal of Quaternary Science*, 26(1), 109-117.
- Lakherwal, D. (2014). Adsorption of heavy metals: a review. *International Journal of Environmental Research and Development*, 4(1), 41-48.
- Ljung, K., & Vahter, M. (2007). Time to re-evaluate the guideline value for manganese in drinking water ? *Environmental Health Perspectives*, 115(11), 1533-1538.
- Loomer, D. B., Al, T. A., Banks, V. J., Parker, B. L., & Mayer, K. U. (2011). Manganese and trace-metal mobility under reducing conditions following in situ oxidation of tce by kmno<sub>4</sub>: A laboratory column experiment. *Journal of Contaminant Hydrology*, 119(1-4), 13-24.
- Loste, E., Wilson, R.M., Seshadri, R., Meldrum, F.C. (2003) . The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *Journal of Crystal Growth*, 254(1-2), 206-218.
- Lovley, D. R. (1991). Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 55(2), 259-287.
- Luan, F., Burgos, W.D. (2019). Effects of solid-phase organic carbon and hydraulic residence time on manganese(II) removal in a passive coal mine drainage treatment system. *Mine Water Environment*, 38(1), 130-135.
- Mariner, R., Johnson, D.B., Hallberg, K.B. (2008). Characterisation of an attenuation system for the remediation of Mn (II) contaminated waters. *Hydrometallurgy*, 94(1-4), 100-104
- Marsh, R., Mills, R. A., Green, D. R., Salter, I., Taylor, S. (2007). Controls on sediment geochemistry in the Crozet region. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 54(18-20), 2260-2274.

- Martin, S. T. (2005). *Precipitation and dissolution of iron and manganese oxides*. In Vicki H. Grassian, *Environmental Catalysis* (1st éd. p. 61-81), Boca Raton, Florida, US.
- Maynard, J. B. (2014). *Manganiferous Sediments, Rocks, and Ores*. H.D. Holland, K.K. Turekian (éd. p. 327-349, Chap. 9.11.), *Treatise on Geochemistry*, vol. 9, Elsevier, Oxford, UK.
- McDonald, D. M., Webb, J. A., & Taylor, J. (2006). Chemical stability of acid rock drainage treatment sludge and implications for sludge management. *Environmental Science & Technology*, 40(6), 1984-1990.
- MDDELCC. (2013). *Bilan annuel de conformité environnementale 2013 - Les rejets liquides du secteur minier*. 76 pages. [http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/milieu\\_ind/bilans/mines.htm](http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/milieu_ind/bilans/mines.htm) (page consultée le 7/10/2019).
- MDDELCC. (2016). *Procédures d'échantillonnage pour le suivi de la qualité de l'eau en rivière*. Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Direction générale du suivi de l'état de l'environnement, 25 p.
- Misselwitz, B., Mühler, A., & Weinmann, H.-J. (1995). A toxicologic risk for using manganese complexes? A literature survey of existing data through several medical specialties. *Investigative Radiology*, 30(10), 611-620.
- Mohan, D., & Singh, K. P. (2002). Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste. *Water Research*, 36(9), 2304-2318.
- Morgan, J. J. (2000). *Manganese in natural waters and earth's crust: Its availability to organisms*. In : Sigel, A., et Sigel, H., (éd. p. 49-82), *Metal Ions in Biological Systems*, vol. 37, CRC Press, Boca Raton, Florida, US, 816p.
- Morgan, J. J. (2005). Kinetics of reaction between O<sub>2</sub> and Mn (II) species in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(1), 35-48.
- Motsi, T. (2010). *Remediation of acid mine drainage using natural zeolite*. Thesis, School of Chemical Engineering, University of Birmingham, UK, 230p.
- Nadaska, G., Lesny, J., & Michalik, I. (2012). Environmental aspect of manganese chemistry. *Hungarian Journal Sciences*, 100702, 1-16.
- Nealson, K. H., & Myers, C. R. (1992). Microbial reduction of manganese and iron: new approaches to carbon cycling. *Applied and Environmental Microbiology*, 58(2), 439-443.

- Neculita, C.M., Coudert, L., Rosa, E., Mulligan, C. (2020). Future prospects for treating contaminants of emerging concern in water and soils/sediments. In: *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment*. Filip, J., Cajthaml, T., Najmanová, P., Černík, M., Zbořil, R. (Eds.) Springer, pp. 589-605.
- Neculita, C. M., & Rosa, E. (2019). A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage. *Chemosphere*, 214, 491-510.
- Neculita, C. M., Coudert, L., Grenty, T., Drapeau, M., Ryskie, S., & Delay-Fortier, S. (2018). *Emerging contaminants in mine effluents: operational challenges of their treatment and research needs*. Paper presented at the 6th Mines and the Environment Symposium, 17-20 june, Rouyn-Noranda, QC, Canada, 21p.
- Neculita, C. M., Song, H., & Zagury, G. (2011). *Causes of Mn marginal removal in passive systems treating acid mine drainage*. Paper presented at the 4th Mines and the Environment Symposium, Rouyn-Noranda, Canada. 6-9 november, 10p.
- Neculita, C. M., Zagury, G. J., & Bussière, B. (2007). Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria. *Journal of Environmental Quality*, 36(1), 1-16.
- Neculita, C. M., Zagury, G. J., & Bussière, B. (2008). Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: II. Metal removal mechanisms and potential mobility. *Applied Geochemistry*, 23(12), 3545-3560.
- Nordstrom, D. K., & Alpers, C. N. (1999). Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3455-3462.
- Nordstrom, D. K., & Wilde, F. D. (2005). Chapter A6. Section 6.5. Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method) (No. 09-A6. 5). US Geological Survey, 22p
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Applied Geochemistry*, 57, 3-16.
- Normandeau, A., Brown, O., Jarrett, K., Francus, P., & De Conninck, A. (2019). *Epoxy impregnation of unconsolidated marine sediment core subsamples for the preparation of thin sections at the Geological Survey of Canada (Atlantic)*. Geological Survey of Canada, Technical Note 10, 10p. <https://doi.org/10.4095/313055>

- Organisation Mondiale de la Santé (OMS) .(2017). *Directives de qualité pour l'eau de boisson. : 4e éd. intégrant le premier additif*. Organisation Mondiale de la Santé, Genève, Suisse, 564p.
- Organisme de bassin versant Abitibi-Jamésie (OBVAJ). (2014). *Troisième partie - Bassin versant de la rivière Harricana : Portrait. Plan directeur de l'eau*. 2e édition, Val-d'Or, Québec, 46 p.
- Pankow, J.E. (1991). *Aquatic chemistry concepts*. 1 edition (September 30, 1991), Lewis Publishers, Inc, 710p
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. (2013). *Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (2328-7055)*. U.S.Geological Survey (USGS), 519p.
- Partridge, G., & Lymbery, A. (2009). Effects of manganese on juvenile mullet (Argyrosomus japonicus) cultured in water with varying salinity-Implications for inland mariculture. *Aquaculture*, 290(3-4), 311-316.
- Pearson, G. F., & Greenway, G. M. (2005). Recent developments in manganese speciation. *Analytical Chemistry*, 24(9), 803-809.
- Pinsino, A., Matrangola, V., & Carmela Roccheri, M. (2012). *Manganese: A New Emerging Contaminant in the Environment*. Jatin Srivastava (1<sup>er</sup> éd.), Environmental Contamination, In Tech Open Access Publisher, Rijeka, Croatia, 17-36.
- Pontér, C., Ingri, J., & Boström, K. (1992). Geochemistry of manganese in the Kalix River, Northern Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(4), 1485-1494.
- Post, J. (1999). Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3447-3454.
- Postle, M., Nwaogu, T., Upson, S., Clark, C., & Heinevetter, A. (2015). *Manganese, The Global Picture - A Socio Economic Assessment*. Risk & Policy Analyst Ltd (RPA), report for the International Manganese Institute, Loddon, Norfolk, UK, 58p.
- Postma, D., & Appelo, C. (2000). Reduction of Mn-oxides by ferrous iron in a flow system: column experiment and reactive transport modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7), 1237-1247.
- Pradhan, S., Shukla, S. S., & Dorris, K. L. (2005). Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1-3), 201-204.

- Rakotonimaro, T. V. (2017). *Prétraitement et traitement passif du drainage minier acide ferrifère*. Thèse de doctorat. Institut de recherche en mines et environnement (IRME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, QC, Canada, 253 p.
- Rakotonimaro, T. V., Neculita, C. M., Bussière, B., & Zagury, G. J. (2017). Comparative column testing of three reactive mixtures for the bio-chemical treatment of iron-rich acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 111, 79-89.
- Reimer, P. S. (1999). *Environmental effects of manganese and proposed guidelines to protect freshwater life in British Columbia*. Thesis, Department of Chemical and Biological Engineering, University of British Columbia, 126p.
- Rey, N. (2020). *Traçage hydrogéochimique des systèmes aquifères-aquitards de la ceinture argileuse Barlow-Ojibway*. Institut de recherche en mines et environnement (IRME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Rouyn-Noranda, QC, Canada, 205 p.
- Robinson-Lora, M.A., Brennan, R.A. (2011). Anaerobic precipitation of manganese and coexisting metals in mine impacted water treated with crab shell-associated minerals. *Applied Geochemistry*. 26, 853-862.
- Rose, A. W., Means, B., & Shah, P. (2003). *Methods for passive removal of manganese from acid mine drainage*. Paper presented at the Proceedings of the 24th West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, april 2003, Morgantown, WV, 71-82.
- Rouleau, A., Guha, J., Archambault, G., & Benlahcen, A. (1999). Aperçu de l'hydrogéologie en socle précambrien au Québec et des problématiques minières. *Hydrogéologie* (Orléans), (4), 23-31.
- Rousch, J. M., & Sommerfeld, M. R. (1999). Effect of manganese and nickel on growth of selected algae in pH buffered medium. *Water Research*, 33(10), 2448-2454.
- Saratovsky, I., Wightman, P. G., Pastén, P. A., Gaillard, J.-F., & Poeppelmeier, K. R. (2006). Manganese Oxides: Parallels between Abiotic and Biotic Structures. *Journal of the American Chemical Society*, 128(34), 11188-11198.
- Sauvé, S., & Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 1-7.
- Schmidt, S. B., Jensen, P. E., & Husted, S. (2016). Manganese deficiency in plants: the impact on photosystem II. *Trends in Plant Science*, 21(7), 622-632.

- Shand, P., & Edmunds, W. (2008). *The baseline inorganic chemistry of European groundwaters*. M.W. Edmunds, P. Shand (éd. p. 22-58.), Natural Groundwater Quality, Blackwell Publishing.
- Shiller, A. M. (1997). Dissolved trace elements in the Mississippi River: Seasonal, interannual, and decadal variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(20), 4321-4330.
- Simate, G. S., & Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1785-1803.
- Skousen, J., Zipper, C. E., Rose, A., Ziemkiewicz, P. F., Nairn, R., McDonald, L. M., & Kleinmann, R. L. (2017). Review of passive systems for acid mine drainage treatment. *Mine Water and the Environment*, 36(1), 133-153.
- Stantec. (2004). *Priority assessment of metal leaching in neutral drainage*. Report submitted to the Mine Environment Neutral Drainage (MEND) program and The Mining Association of Canada initiative, CANMET, Ref. 631-22996, July 2004, 58p.
- Sugashini, S., & Begum, K. M. M. S. (2015). Preparation of activated carbon from carbonized rice husk by ozone activation for Cr (VI) removal. *New Carbon Materials*, 30(3), 252-261.
- Tabak, H. H., Scharp, R., Burckle, J., Kawahara, F. K., & Govind, R. (2003). Advances in biotreatment of acid mine drainage and biorecovery of metals : 1. Metal precipitation for recovery and recycle. *Biodegradation*, 14(6), 423-436.
- Takeda, A. (2003). Manganese action in brain function. *Brain Research Reviews*, 41(1), p. 79-87.
- Tan, H., Zhang, G., Heaney, P. J., Webb, S. M., & Burgos, W. D. (2010). Characterization of manganese oxide precipitates from Appalachian coal mine drainage treatment systems. *Applied Geochemistry*, 25(3), 389-399.
- Tebo, B. M., Bargar, J. R., Clement, B. G., Dick, G. J., Murray, K. J., Parker, D., Verity, R., Webb, S. M. (2004). Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32, 287-328.
- Tipping, E., Thompson, D. W., & Davison, W. (1984). Oxidation products of Mn (II) in lake waters. *Chemical Geology*, 44(4), 359-383.
- Tobiason, J. E., Bazilio, A., Goodwill, J., Mai, X., & Nguyen, C. (2016). Manganese Removal from Drinking Water Sources. *Current Pollution Reports*, 2(3), 168-177.
- Truesdell, A. H., & Jones, B. F. (1974). *WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters*. U.S.Geological Survey (USGS), 2(2), 233-248.

- Trumbo, P., Yates, A. A., Schlicker, S., & Poos, M. (2001). Dietary reference intakes: vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. *Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics*, 101(3), p. 294-301.
- Tsiridis, V., Samaras, P., Kungolos, A., Sakellaropoulos, G.P. (2006) . Application of leaching tests for toxicity evaluation of coal fly ash. *Journal of Environmental Toxicology* 21(4),
- Ure, A., Davidson, C. (2002) . *Chemical speciation in soils and related materials by selective chemical extraction*. In: Chemical Speciation in the Environment (2nd Ed.), Blackwell Science, pp. 278-280.
- USEPA. (1999). *Solidification/Stabilization Resource Guide*. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office Washington, DC, 91p
- USEPA. (2004). *Drinking Water Health Advisory for Manganese*. Document was prepared under U.S. Environmental Protection Agency, lead by Health and Ecological Criteria Division, Office of Science and Technology, Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency Health and Ecological Criteria Division, January 2005, Washington, DC, 55p.
- USEPA. (2014). *Reference guide to treatment technologies for mining-influenced water*. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation (EPA 542-R-14-001), Washington, DC, 94p.
- USEPA. (2018). *Drinking Water Regulations and Contaminants*. In. <https://www.epa.gov/dwregdev/drinking-water-regulations-andcontaminants#Unregulated>.
- USEPA. (2012). *Method 1313: Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure*. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1313.pdf>
- USGS. (2013). Field Measurement of Oxidation-Reduction Potential (ORP). SESDPROC-113-R0, , Original Issue, August 7, 2009, 22p
- Vail, W. J., & Riley, R. K. (1995). *Process for removing manganese from solutions including aqueous industrial waste*. U.S. Patent No. 5,441,641. Washington, DC, U.S. Patent and Trademark Office, 6p.

- Viers, J., Dupré, B., & Gaillardet, J. (2009). Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Science of the Total Environment*, 407(2), 853-868.
- Villeneuve, V., Legare, S., Painchaud, J., & Vincent, W. (2006). Dynamics and modelling of dissolved oxygen in rivers. *Revue des sciences de l'eau*, 19(4).
- Wasserman, G. A., Liu, X., Parvez, F., Ahsan, H., Levy, D., Factor-Litvak, P., Kline, J., van Geen, A., Slavkovich, V., Lolacono, N. J., Zhongqi, C., Zheng, Y., & Graziano, J. H. (2005). Water manganese exposure and children's intellectual function in Araihaazar, Bangladesh. *Environmental Health Perspectives*, 114(1), 124-129.
- Wellington, B. I., & Driscoll, C. T. (2004). The episodic acidification of a stream with elevated concentrations of dissolved organic carbon. *Hydrological Processes*, 18(14), 2663-2680.
- Williams, M., Todd, G. D., Roney, N., Crawford, J., Coles, C., McClure, P. R., Garey, J. D., Zaccaria, K., Citra, M. (2012). *Toxicological profile for manganese*. In. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Division of Toxicology and Human Health Sciences (proposed), Atlanta, Georgia, 506p.
- Wilson, D. E. (1980). Surface and complexation effects on the rate of Mn (II) oxidation in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(9), 1311-1317.



# ANNEXE A MATÉRIEL SUPPLÉMENTAIRE PUBLIÉ AVEC L'ARTICLE

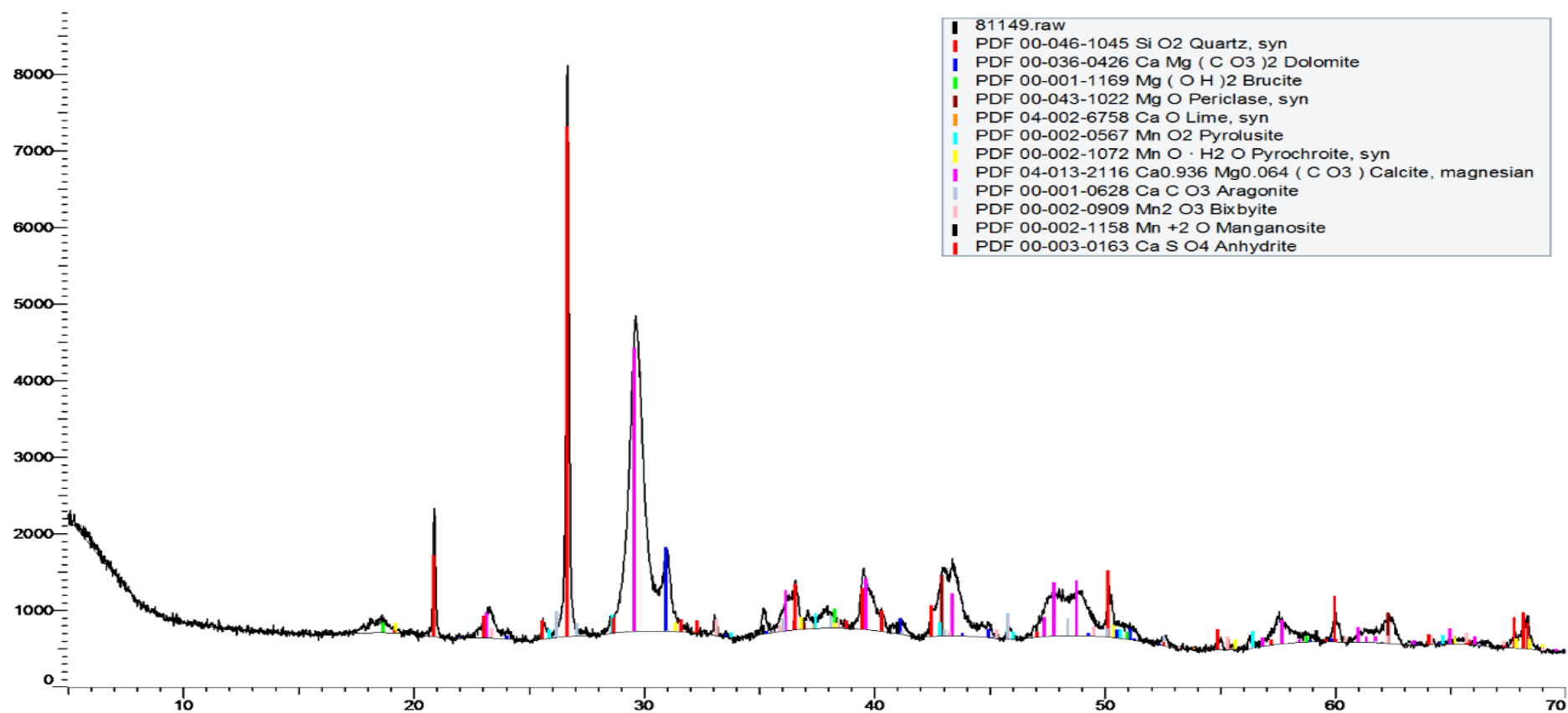


Figure 4.7S : Results from XRD analysis on half-calcined dolomite S-CND residue

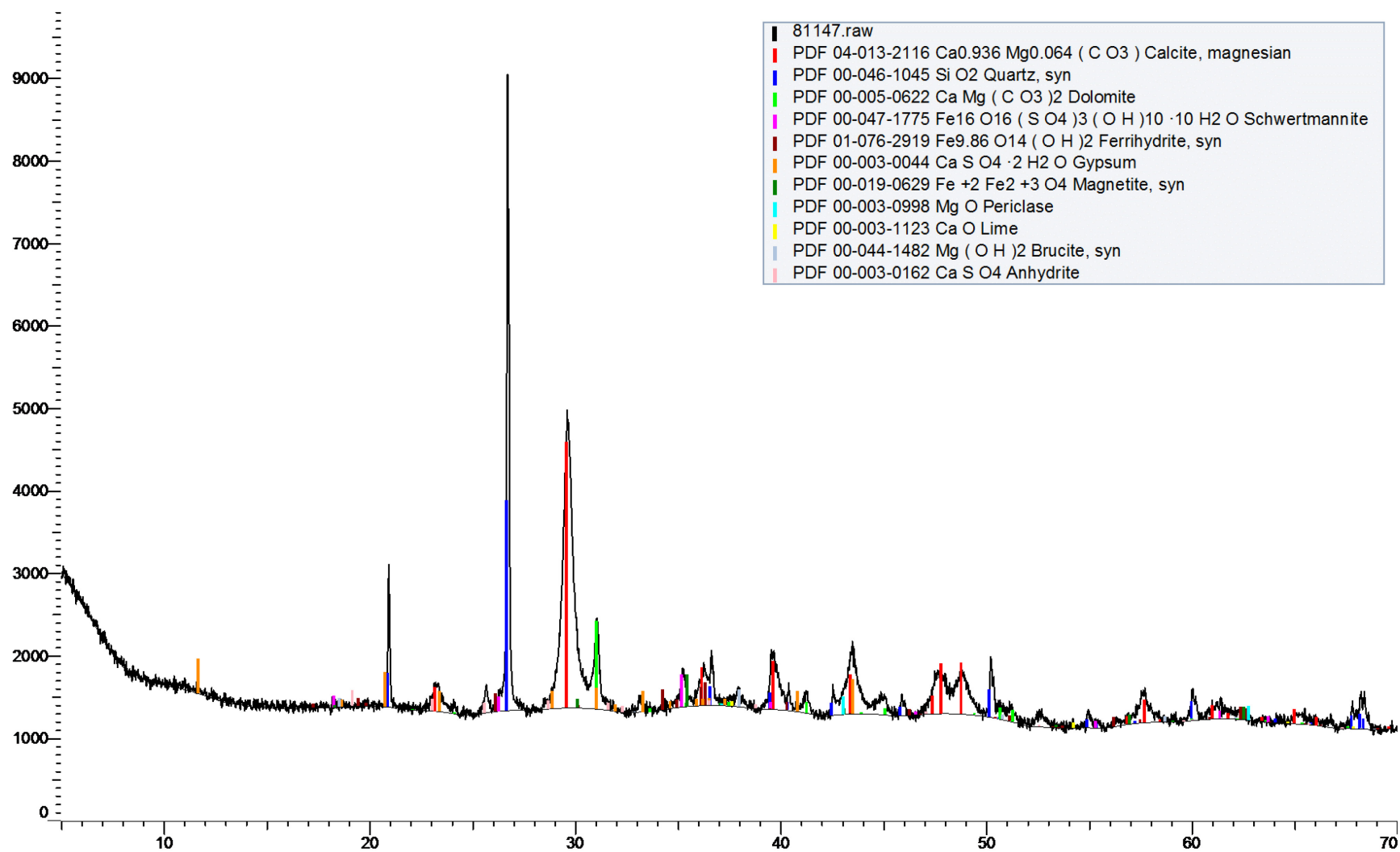


Figure 4.8S : Results from XRD analysis on half-calcined dolomite R-AMD residue

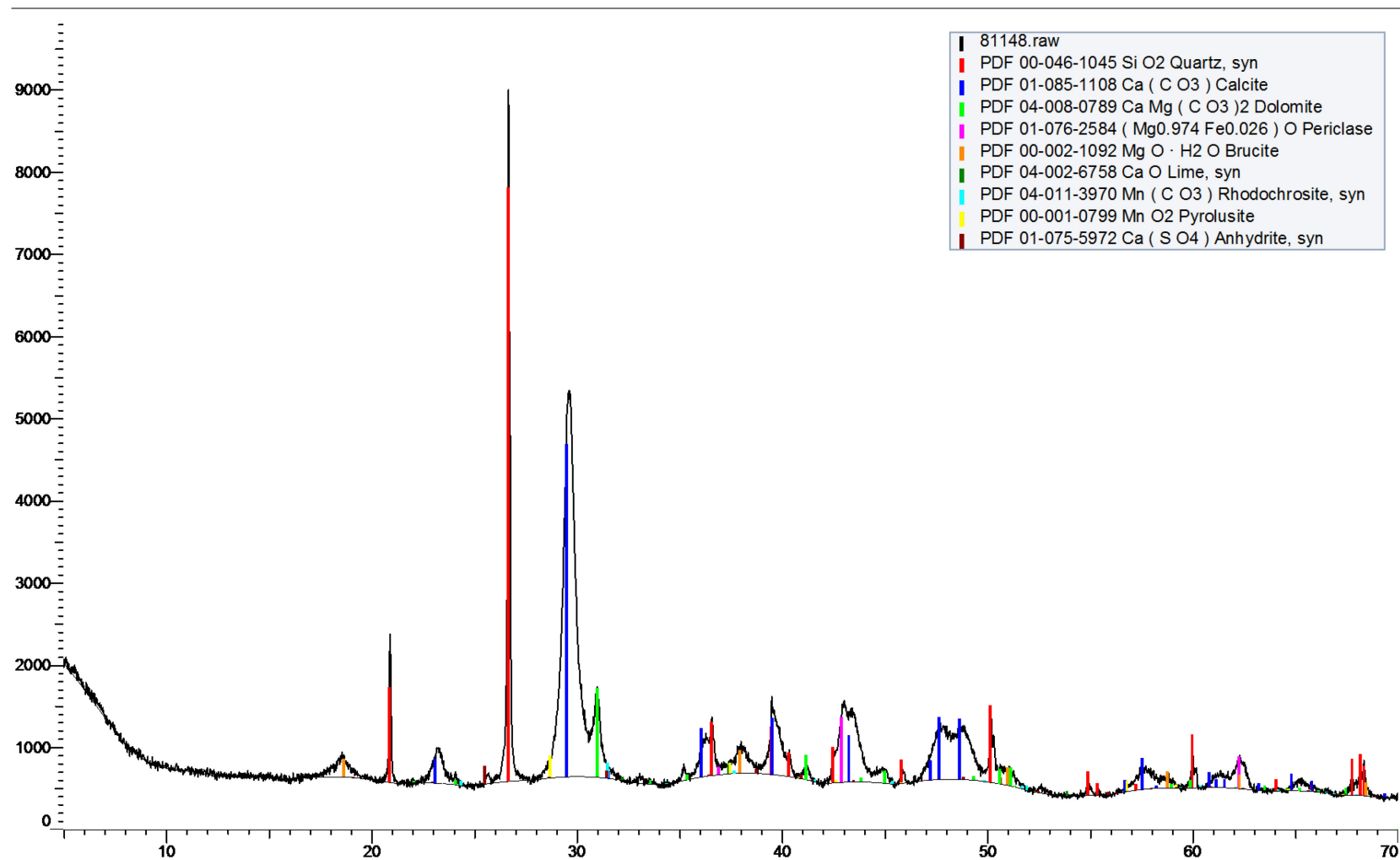


Figure 4.9S : Results from XRD analysis on half-calcined dolomite R-CND residue

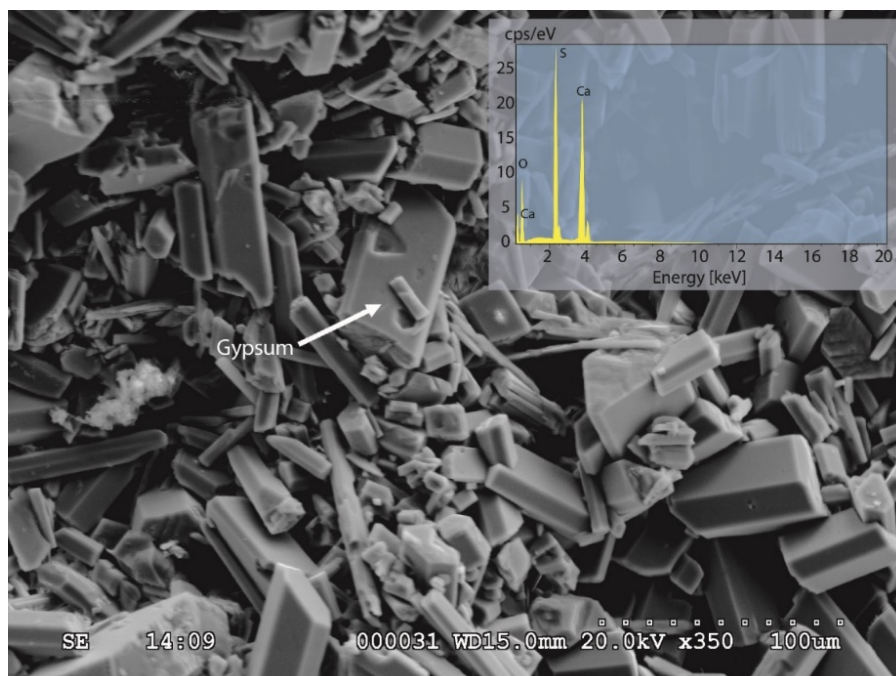


Figure 4.10S : Gypsum precipitate at the top of the column achieved with SEM-EDS ( $e_s$  image)

Tableau 4.9 : Rietveld quality parameters refinement

Parameters	Values		
	R-AMD	R-CND	S-CND
$R_{exp}$ (%)	2.56	3.51	3.35
$R_{wp}$ (%)	3.95	4.44	6.86
GOF ( $\leq 2$ )	1.55	2.12	2.05
$R_{wp}^2/R_{exp}^2$ ( $\leq 4$ )	2.30	4.49	4.19

$R_{exp}$ : expected R factor is the correlation coefficient theoretically achievable

$R_{wp}$ : the weighted profile R-factor is the correlation coefficient obtained from the model

GOF (Goodness of Fit) and-  $R_{wp}^2/R_{exp}^2$  report allows to estimate the quality of the model a  $GOF \leq 2$  and

$R_{wp}^2/R_{exp}^2$  ( $\leq 4$ ) means the model is good

## ANNEXE B EXTRAIT DE RÉSULTATS DES ANALYSES PAR ITRAX $\mu$ XRF AVANT NORMALISATION

Position (mm)	Profondeur (mm)	Sample surface	Validity	OCR	MSE	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	cps
101	1	6,28	0	18109,736	1,2	0	41	241	5	1194	2757	1365	66	97	680	46452	443	300	993	21508
102	2	6,42	0	22740,13	1,49	26	47	347	0	1865	4188	1844	103	133	931	65218	524	454	1427	27902
103	3	6,48	1	25864,428	1,37	10	21	496	9	2349	5076	2318	162	215	1005	78680	604	524	1669	32493
104	4	6,52	1	26952,24	1,33	7	39	433	8	2523	5475	2397	88	191	1165	82983	639	488	1732	34160
105	5	6,54	1	27554,802	1,41	0	48	518	0	2570	5708	2580	171	211	1169	87124	643	464	1803	35057
106	6	6,56	1	27649,122	1,27	0	27	535	0	2608	5906	2454	147	222	1313	87416	656	619	1719	35177
107	7	6,57	1	27785,538	1,29	4	59	553	0	2753	5813	2710	94	236	1284	88883	642	518	1849	35486
108	8	6,58	1	27447,906	1,36	54	36	582	10	2456	5493	2605	85	236	1453	85435	627	511	1986	34921
109	9	6,59	1	27652,266	1,44	22	39	588	6	2477	5913	2600	125	257	1396	87249	612	525	1876	35181
110	10	6,6	1	27345,102	1,37	0	66	511	0	2517	5647	2621	127	219	1520	82456	628	617	1792	34746
111	11	6,62	1	26922,258	1,35	24	52	609	11	2519	5943	2544	121	200	1479	82153	628	546	1714	34122
112	12	6,63	1	26984,82	1,31	54	24	599	0	2514	5975	2601	103	182	1664	83762	610	485	1542	34158
113	13	6,65	1	27292,38	1,35	13	34	638	0	2769	5793	2513	201	179	1639	87650	627	498	1800	34635
114	14	6,66	1	27221,289	1,36	25	41	593	6	2643	5573	2567	108	229	1807	86859	587	558	1733	34501
115	15	6,68	1	26992,875	1,3	36	65	583	0	2594	5778	2443	89	232	1368	85411	531	559	1598	34125
116	16	6,69	1	26739,755	1,28	33	50	540	0	2505	5776	2618	134	257	1667	83334	583	544	1661	33805
117	17	6,7	1	27108,462	1,33	34	17	528	0	2556	5813	2734	81	188	1518	85738	621	528	1743	34358
118	18	6,72	1	26654,316	1,27	11	45	487	17	2406	5560	2573	147	227	1429	83432	618	515	1735	33612
119	19	6,73	1	26979,428	1,41	19	71	487	0	2567	5539	2495	126	228	1821	85990	547	544	1731	34108
120	20	6,76	1	27453,408	1,32	8	57	470	0	2452	5204	2364	103	254	1572	82710	718	584	1808	34928
121	21	6,77	1	26520,912	1,26	0	36	393	0	2120	4838	2093	123	209	1604	75047	577	557	1661	33486
122	22	6,79	1	26468,754	1,25	17	6	455	16	2621	5421	2310	123	236	1412	82340	621	544	1756	33378
123	23	6,8	1	26702,689	1,32	10	66	519	7	2608	5700	2502	103	206	1292	85872	620	492	1766	33673
124	24	6,82	1	26960,919	1,31	0	31	523	0	2526	5713	2599	174	200	1417	87982	638	632	1826	34171
125	25	6,83	1	27134,92	1,43	8	46	627	0	2577	5757	2603	73	222	1571	88584	574	519	1764	34348
126	26	6,85	1	27702,4	1,34	18	29	651	0	2733	6246	2768	127	251	1539	92044	647	468	1842	35200
127	27	6,86	1	27591,433	1,42	6	42	656	11	2806	6056	2681	223	210	1655	91826	553	523	1819	35059
128	28	6,87	1	27521,109	1,38	19	66	616	10	2772	6067	2683	115	226	1465	91739	571	394	1730	34881
129	29	6,88	1	27687,447	1,33	4	59	592	0	2789	6139	2621	126	215	1729	91407	626	524	1872	35181
130	30	6,89	1	27678,79	1,39	0	36	573	0	2771	6162	2713	166	218	1434	91246	670	633	1930	35170
131	31	6,9	1	27581,989	1,47	0	24	585	0	2778	5991	2833	132	250	1348	90960	629	623	1796	35047
132	32	6,91	1	27594,184	1,39	43	37	583	5	2608	6147	2749	148	209	1383	92185	519	559	1812	35018
133	33	6,92	1	27812,58	1,37	20	51	610	6	2750	6129	2739	147	228	1924	91683	596	593	1929	35340
134	34	6,92	1	28005,966	1,23	0	56	633	0	2793	5951	2732	135	237	1713	92243	573	567	1959	35631
135	35	6,93	1	27617,824	1,2	14	37	586	0	2573	5939	2773	130	220	1592	88863	583	618	1986	35048
136	36	6,94	1	27833,745	1,25	27	86	608	28	2669	6071	2653	206	242	1527	91716	539	476	1942	35457
137	37	6,95	1	27315,196	1,31	0	15	550	6	2511	5941	2626	66	225	1365	86882	604	622	1790	34708
138	38	6,96	1	27712,631	1,35	11	51	584	0	2565	6010	2604	160	142	1769	89806	566	548	1914	35213
139	39	6,98	1	27728,555	1,44	0	37	527	16	2577	5832	2446	149	186	1341	92396	605	695	1984	35323
140	40	6,98	1	27327,84	1,15	37	56	563	11	2516	6173	2636	119	220	1292	87203	572	643	1819	34680
141	41	6,99	1	27344,388	1,25	36	23	590	22	2552	6260	2566	152	243	1333	86688	622	605	1806	34701
142	42	6,99	1	27055,92	1,28	16	69	632	0	2525	6082	2619	161	151	1312	83113	574	596	1846	34248
143	43	7,01	1	27038,54	1,29	19	77	570	0	2470	6048	2523	147	218	1518	83445	602	658	1949	34226
144	44	7,01	1	27096,496	1,17	46	35	578	0	2610	6189	2579	139	243	1416	85980	612	511	2004	34256
145	45	7,03	1	27135,71	1,31	0	33	598	0	2601	6192	2630	117	257	1277	86110	586	446	1957	34349
146	46	7,04	1	27152,3	1,31	13	59	552	4	2623	6163	2682	179	237	1416	87427	558	531	2167	34370
147	47	7,05	1	27217,87	1,27	0	34	576	15	2584	6199	2539	117	264	1399	86837	666	566	2113	34453
148	48	7,06	1	27118,232	1,22	19	74	591	0	2550	6128	2732	142	239	1475	85681	570	588	2149	34414
149	49	7,07	1	27488,76	1,27	22	59	596	25	2651	6370	2699	151	161	1216	86409	607	601	2123	34840
150	50	7,08	1	27464,952	1,2	18	31	574	11	2469	6113	2616	137	259	1479	84749	689	795	2320	34854

## ANNEXE C LISTE, STATUT ET COORDONNÉES DES SITES MINIERES RÉPERTORIÉS À PROXIMITÉ DE LA ZONE D'ÉTUDE (GESTIM-MERN, INVENTAIRE DU 31 MARS 2016)

Nom du site	Responsabilité de l'état	Type d'activité	Restauré	Coordonnées	Région administrative	Municipalité
Angus	Non	Exploitation	Non	Est: 705101, Nord: 5340954, Zone: 17	Abitibi-Témiscamingue (08)	Rivière-Héva
Burbank Minéraux	Non	Indéterminé	Non	Est: 717385, Nord: 5339950, Zone: 17	Abitibi-Témiscamingue (08)	Malartic
Camflo	Non	Exploitation	Non	Est: 720531, Nord: 5337639, Zone: 17	Abitibi-Témiscamingue (08)	Malartic
East Amphi	Non	Exploitation	Non	Est: 710808, Nord: 5336583, Zone: 17	Abitibi-Témiscamingue (08)	Malartic
Lapa (Tonawanda)	Non	Exploitation	Non	Est: 701762, Nord: 5345219, Zone: 17	Abitibi-Témiscamingue (08)	Rivière-Héva
Malartic Hygrade (incluant Orion)	Non	Exploitation	Non	Est: 720878, Nord: 5338692, Zone: 17	Abitibi-Témiscamingue (08)	Malartic
Odyssey sud	Non	Exploitation	Non	Est: 717640, Nord: 5334685, Zone: 17	Abitibi-Témiscamingue (08)	Malartic
Parebec	Non	Exploitation	Oui	Est: 709349, Nord: 5337975, Zone: 17	Abitibi-Témiscamingue (08)	Rivière-Héva
Rand Malartic	Non	Exploitation	Non	Est: 719713, Nord: 5334392, Zone: 17	Abitibi-Témiscamingue (08)	Malartic
Dunraine	Non	Exploitation	Non	Est: 308617, Nord: 5327788, Zone: 18	Abitibi-Témiscamingue (08)	Val-d'Or
Duvay-Obalski	Non	Exploitation	Non	Est: 282552, Nord: 5397333, Zone: 18	Abitibi-Témiscamingue (08)	Amos
Fournier haldes Sigma	Non	Exploitation	Non	Est: 295197, Nord: 5331626, Zone: 18	Abitibi-Témiscamingue (08)	Val-d'Or
Kiena	Non	Exploitation	Non	Est: 282897, Nord: 5333820, Zone: 18	Abitibi-Témiscamingue (08)	Val-d'Or
Lamaque-sud	Non	Exploitation	Non	Est: 295087, Nord: 5330046, Zone: 18	Abitibi-Témiscamingue (08)	Val-d'Or
Louvem	Non	Exploitation	Non	Est: 312816, Nord: 5330557, Zone: 18	Abitibi-Témiscamingue (08)	Val-d'Or
Louvicourt	Non	Exploitation	Non	Est: 314243, Nord: 5330606, Zone: 18	Abitibi-Témiscamingue (08)	Val-d'Or
Marban	Non	Exploitation	Non	Est: 278311, Nord: 5335856, Zone: 18	Abitibi-Témiscamingue (08)	Val-d'Or
Orenada (Mid-Canada)	Non	Exploitation	Oui	Est: 298039, Nord: 5325496, Zone: 18	Abitibi-Témiscamingue (08)	Val-d'Or
Propriété Beacon	Non	Exploitation	Non	Est: 310257, Nord: 5331263, Zone: 18	Abitibi-Témiscamingue (08)	Val-d'Or
Sigma	Non	Exploitation	Non	Est: 294676, Nord: 5331059, Zone: 18	Abitibi-Témiscamingue (08)	Val-d'Or
Simkar	Non	Exploitation	Non	Est: 308923, Nord: 5326621, Zone: 18	Abitibi-Témiscamingue (08)	Val-d'Or

Nom	Note	Numéro carte 2016
Lapa (Zulapa)	Site en cours de restauration	52
West Malartic	Site à restaurer	107
Molybdenite Corporation	Site en cours de restauration	60
Blck Cliff	Site restauré	19
Kierens	Site restauré	49
Shawkey	Site à sécuriser	87
Siscoe	Site en cours de restauration	90
East Malartic	Site en cours de restauration	37
Terrains Aurifères	Site restauré	98
Canadian Malartic C	Site restauré	25
Canadian Malartic	Site restauré	24
Québec Explorers	Site à sécurisé	76
Malartic Midway	Site à restaurer	56
Joubi	Site restauré	47
Stabell (Greene-Stabell)	Site à sécurisé	93
Sullivan	Site restauré	96
Siscoe Nord	Site restauré	91
East-Sullivan	Site en cours de restauration	38
Aumaque	Site restauré	12
New Bidlamaque	Site restauré	61
Québec Lithium	Site restauré	77
Wendell	Site restauré	106
Nortrac	Site restauré	67
Standard Gold Mines	Site à sécuriser	95
Fontana	Site à sécuriser	41
Claverny	Site restauré	30
Pershing-Manitou	Site à sécuriser	70
McKenzie Break	Site à restaurer	58
Resenore	Site à sécuriser	82
Lucien Béliveau	Site restauré	55
Perron (Beaufor)	Site restauré	69
Wrightbar	Site restauré	109
Manitou	Site en cours de restauration	57
Akasaba	Site restauré	5
Lapaska	Site restauré	53
Barnat	Site restauré	13
Cournor	Site à restaurer	31
Rolimac	Site restauré	84
Joutel-Copper	Site à restaurer	180
Abitibi-Asbestos	Site restauré	170